

Série A, N° 367

N° d'ordre

391

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

par

FRED. ENGEL

Ingénieur chimiste I.C.S.

1^{re} Thèse. - Contribution à l'étude des Anthraquinonyl-Isomélamines et des Acides Benzoyl-Cyanamido-Benzoïques.

2^e Thèse. - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 23 JUIN 1939 devant la Commission d'examen.

MM. H. GAULT *Président*

L. HACKSPILL . . . }
G. DUPONT } *Examineurs*

IMPRIMERIE MULHOUSIENNE - MULHOUSE

14, Boulevard du Maréchal Pétain

Série A, N° 367
N° d'ordre
391

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

par

FRED. ENGEL

Ingénieur chimiste I.C.S.

**1^{re} Thèse. - Contribution à l'étude des Anthraqui-
nonyl-Isomélamines et des Acides
Benzoyl-Cyanamido-Benzoïques.**

2^e Thèse. - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le **devant la Commission d'examen.**

MM. H. GAULT *Président*
L. HACKSPILL . . . } *Examineurs*
G. DUPONT }

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.

Doyen. C. MAURAIN, Professeur, Physique du globe.

Professeurs honoraires

H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
Emile PICARD.
Léon BRILLOUIN.
GUILLET.
PECHARD.
FREUNDLER.
AUGER.

BLAISE.
DANGEARD.
LESPIEAU.
MARCHIS.
VESSIOT.
PORTIER.
MOLLIARD.
LAPICQUE.

G. BERTRAND.
ABRAHAM.
CH. FABRY.
Léon BERTRAND.
WINTREBERT.
DUBOSCO.
BOHN.

PROFESSEURS :

M. CAULLERY . . . T Zoologie (Évolution des êtres organisés).
G. URBAIN . . . T Chimie générale.
Emile BOREL . . . T Calcul des probabilités et Physique mathém.
Jean PERRIN . . . T Chimie Physique.
E. CARTAN . . . T Géométrie supérieure.
A. COTTON . . . T Recherches physiques.
J. DRACH . . . T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
Charles PÉREZ . . T Zoologie.
E. RABAUD . . . T Biologie expérimentale.
M. GUICHARD . . Chimie minérale.
Paul MONTEL . . . T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.
L. BLARINGHEM . T Botanique.
G. JULIA . . . T Mécanique analytique et Mécanique Céleste.
C. MAUGUIN . . . T Minéralogie.
A. MICHEL-LÉVY . Pétrographie.
H. BÉNARD . . . T Mécanique expérimentale des fluides.
A. DENJOY . . . T Application de l'analyse à la Géométrie.
L. LUITAUD . . . T Géographie physique et géologie dynamique.
Eugène BLOCH . . T Physique.
G. BRUHAT . . . Physique.
E. DARMOIS . . . T Enseignement de Physique
A. DEBIERNE . . T Physiologie générale et Radioactivité.
A. DUFOUR . . . T Physique (P. C. B.).
L. DUROYER . . . Optique appliquée.
A. GUILLIERMOND T Botanique.
M. JAVILLIER . . T Chimie biologique.
L. JOLEAUD . . . Paléontologie.
ROBERT-LÉVY . . T Physiologie comparée.
F. PICARD . . . Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Henri VILLAT . . T Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB . . . T Géologie.
P. PASCAL . . . T Chimie minérale.
M. FRÉCHET . . . T Calcul différentiel et calcul intégral.

E. ESCLANGON . . T Astronomie.
Mme RAMART-LUCAS T Chimie organique.
H. BÉGHIN . . . T Mécanique physique et expérimentale.
FOCH Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER . . . Physique (P. C. B.).
De BROGLIE . . . T Théories physiques.
CHRÉTIEN . . . Optique appliquée.
P. JOB Chimie générale.
LABROUSTE . . . Physique du Globe.
PRENANT T Anatomie et histologie comparées.
VILLEY Mécanique physique et expérimentale.
COMBES T Physiologie végétale.
GARNIER T Mathématiques générales
PÈRÈS Mécanique théorique des fluides.
HACKSPILL . . . Chimie (P. C. B.).
LAUGIER T Physiologie générale.
TOUSSAINT . . . Technique Aéronautique
M. CURIE Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD . . . T Hautes températures.
CHAZY T Mécanique rationnelle.
GAULT Chimie (P. C. B.)
CROZE Recherches physiques
DUPONT T Théories chimiques.
LANQUINE . . . T Géologie structurale et géologie appliquée.
VALIRON Mathématiques générales
BARRABÉ Géologie structurale et Géologie appliquée.
MILLOT Biologie animale (P.C.B.)
F. PERRIN . . . Théories physiques.
VAVON Chimie organique.
G. DARMOIS . . Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
CHATTON Biologie maritime.
AUBEL Chimie biologique.
Jacques BOURCART Géographie physique et Géologie dynamique.
Mme JOLIOT-CURIE Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL . . . Biologie végétale (P.C.B.)
CABANNES . . . Enseignement de Physique
GRASSE Biologie animale (P.C.B.)
PRÉVOST Chimie (P.C.B.)

Secrétaire A. PACAUD.

Secrétaire honoraire . . . D. TOMBECK.



A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MA MÈRE

Ce travail a été exécuté pendant les années 1935 à 1937 au laboratoire de Monsieur le professeur M. BATTEGAY, Directeur de l'Ecole supérieure de Chimie de Mulhouse.

J'exprime à mon maître, Monsieur le professeur M. BATTEGAY, toute ma reconnaissance pour les conseils précieux qu'il n'a cessé de me prodiguer,

Contribution à l'Etude des Anthraquinonyl-Isomélamines et des Acides Benzoyl-C^{la}ynamido-Benzoïques

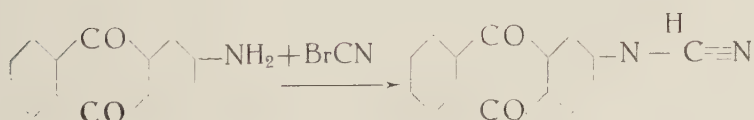
INTRODUCTION

Dans leur étude sur les dianthraquinonyl-guanidines (1) MM. Battegay et Riesz procèdent, pour accéder à ces composés, par deux voies différentes :

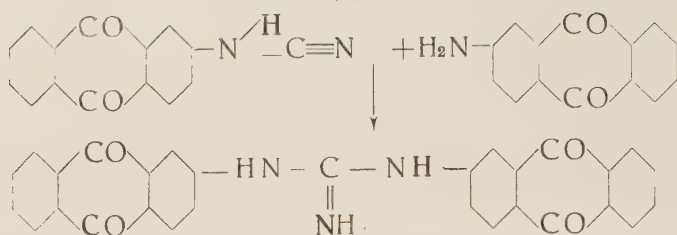
Dans l'une, qui donne des résultats nets, ils engagent sur les mono-anthraquinonyl-guanidines des dérivés de l'anthraquinone disposant d'un substituant mobile, tel que l'atome de chlore.

La seconde voie, dont le principe est à la base du présent travail, comprend l'action d'halogénure de cyanogène sur des aminoanthraquinones : la β aminoanthraquinone par exemple est transformée, dans ces conditions, en $\beta\beta'$ -dianthraquinonyl-guanidine. Il se forme, il est vrai, simultanément, en proportions presque équivalentes un second produit que les auteurs précités, en se basant sur l'analyse et le comportement chimique considèrent être un dérivé d'isoméline. Ce dernier, qui est d'ailleurs bromé, aurait son origine dans la formation primaire (équation I) de β anthraquinonyl-cyanamide, laquelle, au lieu de réagir, conformément à l'équation « II » avec une seconde molécule d'aminanthraquinone, subirait une polymérisation et une bromuration.

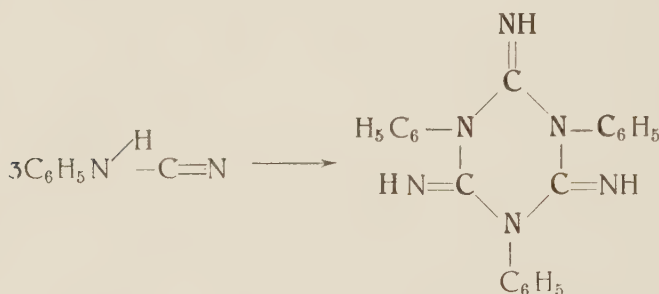
I.



II.



Le phénomène de polymérisation serait la réplique fidèle de celui qui joue dans la transformation découverte par A. W. Hofmann, de la phényl-cyanamide en triphényl-isomélamine (2) :



L'identification de ce genre de dérivés d'isomélamine se révèle, en général, relativement difficile et cela à cause de l'absence des constantes physiques habituelles pour déterminer la pureté des substances organiques, puis par suite de manque de solubilité dans la plupart des solvants courants. C'est précisément pour contribuer à l'étude de ces dérivés d'isomélamine que le présent travail a été entrepris. Il poursuit plus particulièrement le but d'apporter de nouveaux appuis expérimentaux vérifiant la nature de ces composés. Ce genre d'isomélamines présente à notre avis un intérêt spécial, du fait qu'elles sont en principe les isomères de certaines mélamines appartenant à l'important groupe de colorants pour cuve, appelés industriellement colorants Cibacron.

Il convient de remarquer, à cet égard, que la β -anthraquinonylisomélamine de MM. Battegay et Riesz possède également des propriétés typiques de colorants pour cuve et qu'elle teint les fibres végétales en une nuance jaune intense solide.

Sous ce rapport, les auteurs précités ont été toutefois surpris de constater que le produit de réaction correspondant de l' α -aminoanthraquinone est pour ainsi dire dépourvu de propriétés tinctoriales. (XX).

L' α -aminoanthraquinone, dans cette réaction, se distingue d'ailleurs assez sensiblement de son isomère β , car si elle fournit dans les mêmes conditions opératoires un produit de réaction qui semble être constitué essentiellement de dérivés d'isomélamine, elle peut, le cas échéant, notamment lorsqu'on opère sur des produits absolument purs et rigoureusement secs, donner en outre naissance et alors d'une façon dominante, à un produit violet foncé constituant lui-même un puissant colorant pour cuve bleu. (X).

Au cours de nos propres essais, répétant les expériences de MM. Battegay et Riesz, nous avons pu d'autre part constater en cours d'opération que le bromure de cyanogène se transforme en partie en bromure cyanurique.

La mise en œuvre du bromure de cyanogène seul, toutes les autres conditions demeurant égales, fournit nettement un produit polymérisé et cristallisé. Nous avons pu ainsi réaliser un mode de préparation du bromure cyanurique facilement reproductible. Nous rappelons que les indications que l'on trouve sur sa préparation dans la littérature sont sujettes à caution et ne fournissent d'ailleurs, le cas échéant, qu'un produit amorphe.

Le présent travail comporte de ce fait une première partie relative aux anthraquinonyl-iso-mélamines et une deuxième au bromure cyanurique.

En ce qui concerne la première partie, nous nous sommes posé le problème d'obtenir les isomélamines en séparant au préalable les deux mono-cyanamido-anthraquinones. Tous les efforts pour atteindre ces derniers composés par l'action directe du bromure de cyanogène sur les aminoanthraquinones ont toutefois échoué jusqu'à présent.

(X) L'action du bromure de cyanogène rigoureusement sec sur la β aminoanthraquinone compromet également la formation de la guanidine et semble mener principalement au dérivé de l'isomélamine sans former de colorant bleu.

(XX) Communication privée de MM. Battegay et Riesz.

L'entrée en réaction du bromure de cyanogène sur les aminoanthraquinones exigeant des températures d'au moins 170°, le terme cyanamidé sans doute formé intermédiaire-ment n'est pas saisissable, il passe à l'état soit de guanidine soit d'isomélamine.

Nous avons tenté en conséquence d'atteindre les anthraquinonyl-cyanamides par cyclisation des acides benzoyl-benzoïques cyanamidés correspondants. (X).

La préparation des acides cyanamidés a nécessité des recherches concernant les acides benzoyl-benzoïques aminés, qui eux sont accessibles par la réduction des acides benzoyl-benzoïques nitrés correspondants. Les indications que nous trouvons dans la littérature au sujet de ces acides sont, il est vrai, soit incomplètes, soit confuses.

Le premier chapitre du présent travail est consacré à l'étude de la préparation de ces acides nitrés et de leur réduction en acides aminés.

Nous traitons dans un second chapitre la transformation des acides benzoyl-benzoïques aminés en dérivés cyanamidés ; dans un troisième, leur cyclisation en dérivés d'anthraquinone.

Un quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'action du bromure de cyanogène sur les mono-aminoanthraquinone.

Dans un cinquième chapitre enfin nous décrivons le nouveau procédé de préparation du bromure cyanurique.

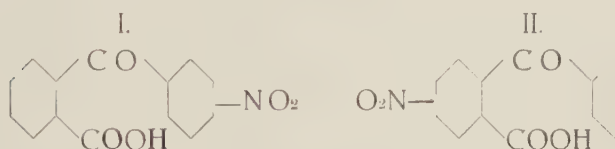
(X) Une autre voie permettant théoriquement d'accéder à ces composés et par suite aux anthraquinonyl-isomélamines passe par les cyanamidoanthracènes obtenus par l'action du bromure de cyanogène sur les α et β -anthramines. Ces recherches font actuellement l'objet d'une étude spéciale au laboratoire de M. Battegay.

PARTIE THÉORIQUE

PREMIER CHAPITRE

Les acides benzoyl-benzoïques nitrés et aminés.

Nous faisons usage de cette dénomination « acides benzoyl-benzoïques nitrés ou aminés » pour désigner aussi bien le terme nitré ou aminé dans le reste benzoyle, c'est-à-dire les acides nitro ou amino-benzoylbenzoïques « I », que les isomères portant le groupe nitré ou aminé dans le noyau benzoïque, soit les acides benzoylnitro ou amino-benzoïques « II ».

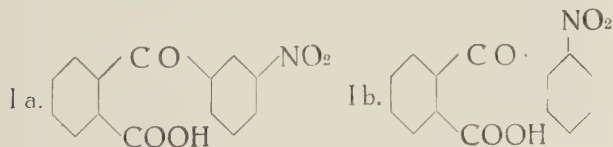


La cyclisation de l'ensemble de ces différents acides nitrés ou aminés permet de les grouper en trois catégories, à savoir :

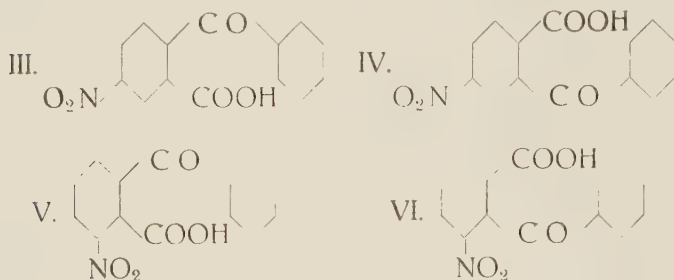
l'une, donnant des dérivés d'anthraquinone substitués en α , l'autre, en β , et une troisième donnant un mélange des deux.

Nous avons envisagé deux modes de préparation de ces acides benzoyl-benzoïques nitrés :

L'un devant conduire d'après les indications de la littérature par une nitration convenable de l'acide o-benzoylbenzoïque aux acides nitro-benzoyl-benzoïques Ia et Ib.



L'autre qui consiste à condenser les anhydres nitro-3 et 4 phthaliques avec le benzène conduit théoriquement aux quatre acides benzoyl-nitro-benzoïques suivants :



Les deux premiers acides III et IV sont déjà décrits dans la littérature. Il en est de même pour les acides V et VI, mais les indications concernant leur préparation sont, comme nous le montrerons tantôt, entachées d'erreurs.

Nous avons étudié ces deux voies de préparation afin de choisir pour la suite de nos recherches les acides benzoyl-benzoïques nitrés, qui sont le plus facilement et le plus nettement accessibles.

1) Les acides nitro-benzoylbenzoïques.

Rainer (3) indique que la nitration directe de l'acide o-benzoyl-benzoïque conduit uniquement à l'acide nitro-3 benzoyl-benzoïque, alors que d'après les indications d'un brevet allemand (4) il se forme dans les mêmes conditions un mélange des acides nitro-2 et -3 benzoylbenzoïques.

Le contrôle expérimental de ces descriptions nous a menés régulièrement à un produit trop résineux pour en recueillir utilement une substance bien définie. Nous avons en conséquence abandonné cette technique de nitration directe et la préparation des acides qui devraient y prendre naissance, d'autant plus que le second principe de préparation que nous allons envisager et qui fournit des acides benzoyl-nitro-benzoïques nous a donné satisfaction.

2) Les acides benzoyl-nitro-benzoïques.

Ils ont été préparés par une méthode également décrite par Rainer (3) qui opère par la réaction de Friedel et Crafts

sur un excès de benzène en présence de chlorure d'aluminium avec les anhydrides, nitro-3, respectivement nitro-4 phthaliques; ceux-ci sont obtenus eux-mêmes par la nitration directe de l'anhydride phthalique.

Le tableau schématique N° 1 réunit les phases successives qui, en passant par quatre acides isomères benzoyl-nitro-benzoïques aboutissent après réduction aux acides aminés correspondants.

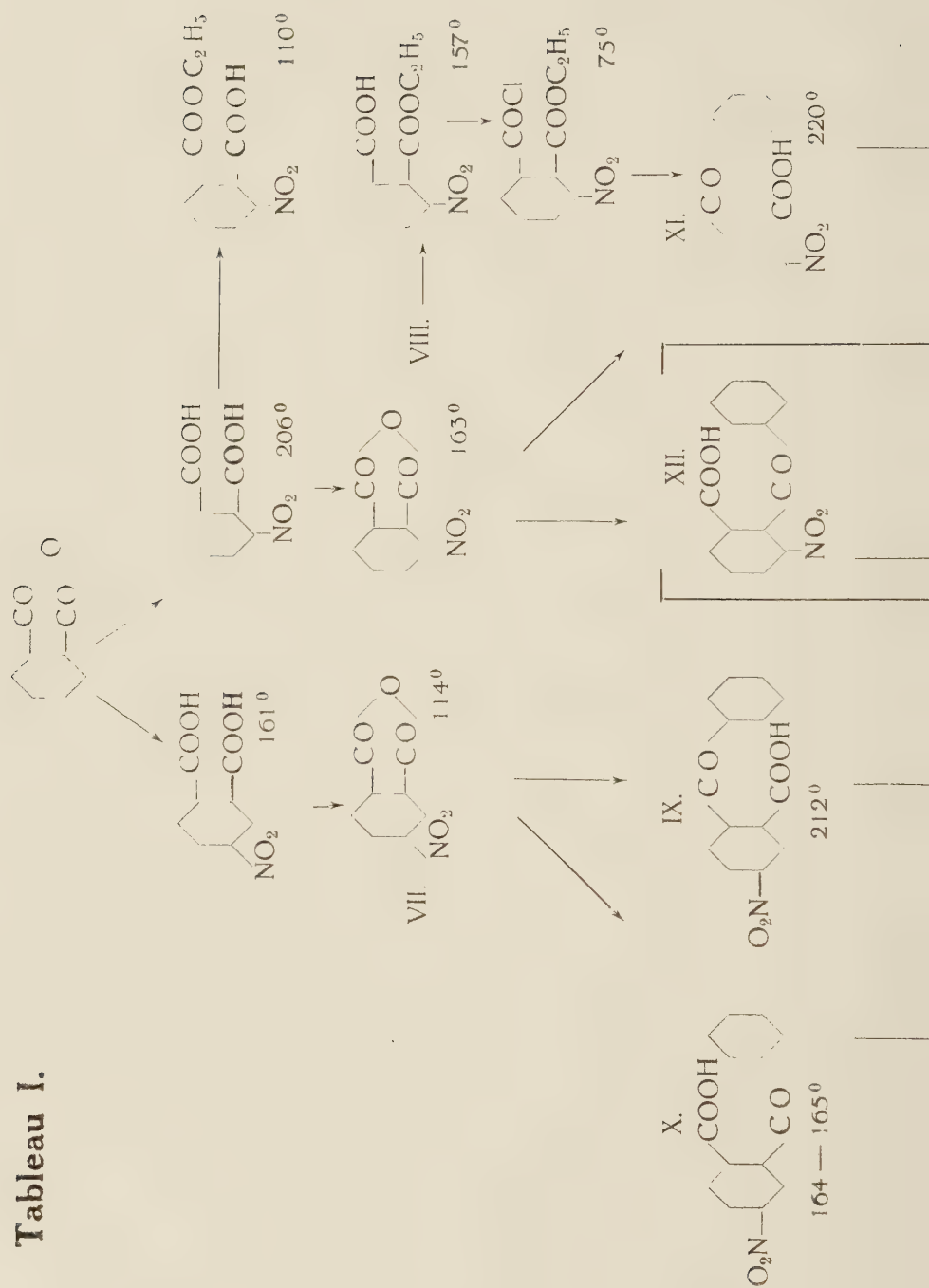
En ce qui concerne le produit de réaction obtenu avec l'anhydride nitro-4 phthalique VII, nous avons pu confirmer les indications de la littérature (3) et préparer ainsi les acides benzoyl-2 nitro-5 benzoïque IX et benzoyl-2 nitro-4 benzoïque X, fondant respectivement à 242° et 164-165°. Ils sont séparés l'un de l'autre par différence de solubilité dans l'alcool méthylique. Les acides aminés correspondants qui sont également décrits par Rainer (3), s'obtiennent par réduction au sulfate ferreux en milieu ammoniacal. La réaction donnant en quantité prépondérante l'acide benzoyl-2 nitro-5 benzoïque, nous nous sommes bornés à utiliser exclusivement celui-ci comme l'une des matières intermédiaires recherchées.

Quant à la réaction de Friedel et Crafts avec l'anhydride nitro-3 phthalique VIII, tous nos efforts, qui font l'objet d'essais systématiques décrits dans la partie expérimentale du présent travail, n'ont pas permis jusqu'à présent de saisir les acides benzoyl-2 nitro-6 benzoïques XI et benzoyl-2 nitro-3 benzoïque XII, que la théorie permet de prévoir.

Nous sommes en présence d'une inertie de cet anhydride nitro-3 phthalique qui, à notre avis, est à imputer à son insolubilité totale dans le benzène et tout autre solvant approprié.

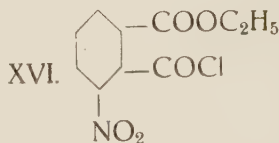
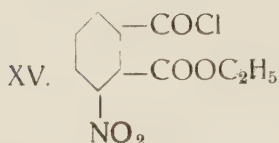
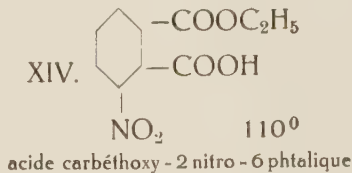
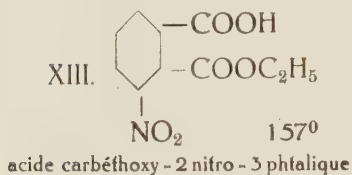
Nous avons en conséquence suivi le principe imaginé dans ce cas par Lawrence (5), qui substitue dans la réaction de Friedel et Crafts à l'anhydride nitrophthalique ses monochlorures d'acide étherifiés, il s'agit des chlorures des acides

Tableau I.





carbéthoxy-2 nitro-3 benzoïque « XIII » et carbéthoxy-2 nitro-6 benzoïque « XIV » qui eux, en effet, sont facilement solubles dans le benzène :



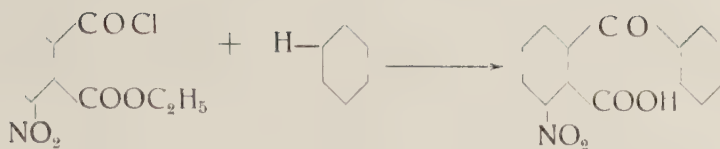
Lawrence fait toutefois une erreur avec les deux mono-éthersels « XIII » et « XIV » précédant la formation des chlorures d'acides « XV » et « XVI », lorsqu'il les fait fondre à 110° respectivement à 157°, alors que c'est juste l'inverse.

Il en était résulté dans nos recherches une certaine perturbation jusqu'à ce que nous nous rendions compte que nos propres constatations sont en parfait accord avec celles de Faust et Müller (6), Bogert et Boroshek (7), qui ont été les premiers à préparer ces éther-sels.

Au cours de l'éclaircissement de cette confusion, nous avons cru utile de contrôler la nature chimique des substances en cause par la préparation de l'amide correspondant à l'un des acides isomères lequel fond à 157°.

Ce dernier chlorure d'acide étant comparativement le plus qualifié aussi bien par le rendement de sa préparation que par le degré de sa pureté, nous l'avons également compris comme matière intermédiaire pour les synthèses qui nous intéressent. Ce chlorure d'acide conduit à un acide benzoyl-nitrobenzoïque fondant à 220°.

Il ne peut s'agir que de l'acide benzoyl-2 nitro-6 benzoïque « XI » parce que, comme le schéma suivant le montre, le chlorure d'acide éthérifié fournit contrairement à l'anhydride correspondant un seul acide benzoyl-nitrobenzoïque.



Il convient sans doute encore de signaler à cet endroit la publication d'auteurs japonais (8) qui avaient été également frappés par les indications erronées de Lawrence, sans toutefois les redresser.

Dans les conditions d'exécution habituelles les chlorures d'acides ne donnent cependant dans la réaction de Friedel et Crafts que des rendements modestes. Ils n'atteignent guère que 5 % de la théorie.

Ceux-ci ont été portés à 25 % par une mise au point du mode opératoire, qui comporte des essais systématiques relatifs à la nature du diluant, à la proportion et à la qualité des chlorures métalliques. Ces essais seront décrits dans la partie expérimentale.

En ce qui concerne la nature du produit de réaction obtenu, nous sommes une fois de plus en opposition avec Lawrence (5), qui prétend qu'il se forme l'éther-sel, alors que nous aboutissons à l'acide libre. Cette constatation est d'ailleurs en parfait accord avec le fait bien connu du pouvoir saponifiant qu'exerce, en général, le chlorure d'aluminium sur l'éther-sel, lorsque son action est suivie d'un traitement à l'acide chlorhydrique aqueux à chaud.

L'étude des acides benzoylbenzoïques nitrés que nous venons d'exposer nous permet par conséquent de disposer d'une manière pratique des acides benzoyl-2 nitro-5 benzoïque IX et benzoyl-2 nitro-6 benzoïque XI, que nous avons transformés par réduction en :



Ces deux acides benzoyl-amino-benzoïques donnent par cyclisation d'une part l' α et d'autre part la β -amino-anthraquinone et cela avec des rendements pour ainsi dire quantitatifs.

DEUXIÈME CHAPITRE

Transformation des acides benzoyl-aminobenzoïques en leurs dérivés cyanamidés.

Les arylecyanamides se préparent en général par l'action du bromure de cyanogène sur les amines correspondantes suivant l'équation I.



Nous avons suivi à cet égard d'une part A. W. Hofmann (2) qui prépare la phénylcyanamide sans indiquer le mode opératoire et, d'autre part, Pierron (9) qui décrit la formation de toute une série de cyanamides dans la série aromatique. Ce dernier auteur fait intervenir en milieu aqueux le bromure de cyanogène et additionne la liqueur de réaction d'une proportion suffisante de solvant organique pour maintenir l'amine traitée en solution.

Préparation de l'acide benzoyl-2 cyanamido-5 benzoïque

Notre substance de départ disposant d'un groupe carboxyl, nous avons pu la dissoudre dans une solution aqueuse de bicarbonate de soude dont un excès est appelé d'autre part à capter l'hydracide libéré au cours de la réaction. Cet hydracide risquerait de compromettre, le cas échéant, la cyanamide obtenue et de la transformer en arylurée :

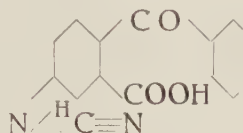


Les progrès de l'action du bromure de cyanogène sur l'amine sont contrôlés sur des tâtes, où nous essayons de déceler par diazotation l'amine inaltérée.

En fin d'opération nous précipitons le produit de réaction par addition prudente d'acide chlorhydrique, ce qui nous conduit à un produit brut dont le rendement atteint approximativement celui prévu par la théorie.

Ce produit brut d'aspect peu homogène cède, il est vrai, à l'eau bouillante des proportions variables atteignant facilement 20 % d'un composé sur lequel nous reviendrons tantôt.

En ce qui concerne la fraction dominante insoluble, elle possède d'une manière indubitable l'allure d'une cyanamide. Abstraction faite de sa solubilité dans les alcalis dilués, qui peut, il est vrai, déjà être attribuée à la présence simultanée d'un groupe carboxyle, cette fraction purifiée par précipitation fractionnée d'une solution alcoolique avec l'eau ne subit à la chaleur qu'un tassement sans fusion nette et fournit à l'analyse des résultats correspondant à la composition suivante :



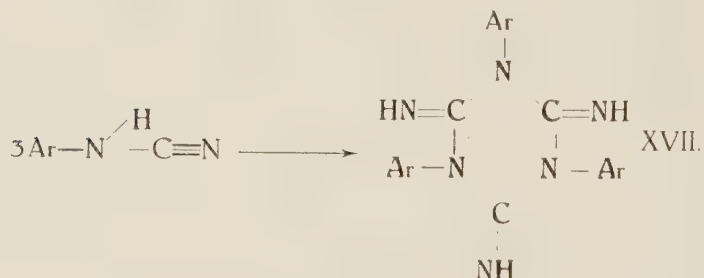
Cette formule est en outre en parfait accord avec la détermination du poids moléculaire effectuée dans le phénol suivant la technique de Rast.

Le tassement que nous venons de signaler et qui est en général typique pour les cyanamides répond vraisemblablement à la phase de polymérisation de la cyanamide chauffée. Nous avons dû recourir à la précipitation fractionnée pour la purification de cette cyanamide par suite de l'impossibilité d'une recristallisation.

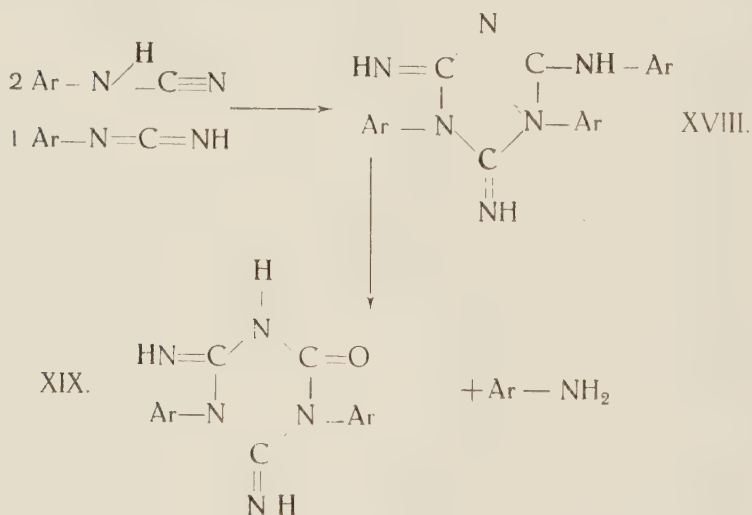
Quant à la fraction soluble dans l'eau bouillante et dont les proportions semblent être plus ou moins fonction de la durée de l'ébullition, il s'agit sans aucun doute de produits de transformation de cyanamide primairement formée. Nous constatons en effet que cette liqueur aqueuse renferme à nouveau une amine diazotable.

Pour expliquer la réapparition d'une aryl-amine, nous nous référons à l'interprétation d'A. W. Hofmann (9) pour

le cas de la phénylcyanamide qui donne lieu à un phénomène semblable. Cet auteur admet qu'au cours de la polymérisation créant l'isomélamine symétrique **XVII** dont la formation peut être traduite par le schéma suivant :

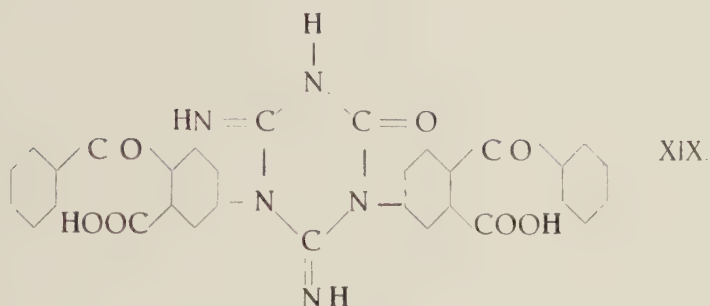


prend simultanément naissance un isomère asymétrique « **XVIII** » résultant du concours de deux équivalents de cyanamide et d'un équivalent de cette dernière sous la forme carbodiimide :



alors que l'isomélamine symétrique « **XVII** » ne peut normalement libérer, dans les conditions opératoires indiquées, une arylamine quelconque, son isomère « **XVIII** » par contre peut parfaitement céder déjà sous l'influence d'eau bouillante un équivalent d'arylamine par suite de sa fixation fragile sur le reste de la molécule. Il en résulte un composé de la forme « **XIX** ». Dans nos propres expériences les

considérations théoriques sur le mécanisme de la réaction trouvent un appui dans le fait que la liqueur aqueuse en cause donne par refroidissement un dépôt répondant précisément, après purification, par la teneur d'azote, à la composition suivante :



Préparation de l'acide benzoyl-2 cyanamido-6 benzoïque

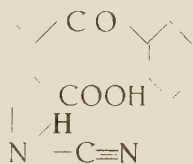
En ce qui concerne la transformation de l'acide benzoyl-2 amino-6 benzoïque en cyanamide par l'action du bromure de cyanogène, elle s'effectue normalement, quoique par rapport à son isomère, décrit plus haut, d'une façon très lente. La lenteur de réaction est sans doute causée par l'existence d'un sel interne du genre betainique, favorisé par la proximité spatiale des groupes amine et carboxyl.



La cyanamide obtenue se distingue de son isomère précité par une insolubilité complète dans l'eau bouillante. Elle est vraisemblablement, pour cette raison, réfractaire à l'action polymérisante ainsi qu'hydrolysante de l'eau chaude.

Pour la purification nous avons encore dû nous contenter de pratiquer des redissolutions dans l'alcool et reprécipitations avec l'eau ; tous les essais de recristallisation sont en effet demeurés vains.

Le comportement chimique que nous décrivons dans le chapitre suivant, ainsi que le dosage d'azote et la détermination du poids moléculaire montrent qu'il s'agit de l'acide benzoyl-2 cyanamido-6 benzoïque.



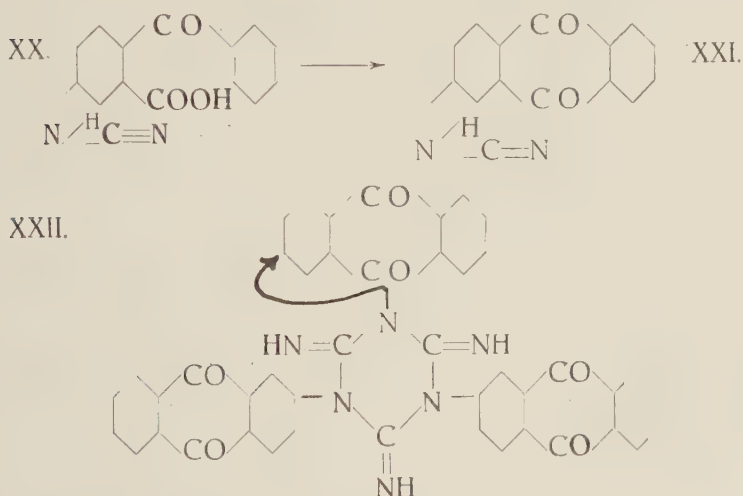
TROISIÈME CHAPITRE

Transformation des acides benzoyl-cyanamidobenzoïques en dérivés d'antraquinone et polymérisation en dérivés d'isomélamine.

1) L'acide benzoyl-2 cyanamido-5 benzoïque.

Nous nous sommes proposés d'atteindre la β -antraquinonylecyanamide XXI en partant de l'acide benzoyl-2 cyanamido-5 benzoïque XX, qui, par élimination d'une molécule d'eau est cyclisé.

Cette β -antraquinonylecyanamide est ensuite appelée à se polymériser en β -trianthraquinonylisomélamine XXII.



Nous effectuons la cyclisation au moyen d'oléum de 20 % qui exige, pour déclencher une réaction, un chauffage prolongé à la température du bain-marie bouillant.

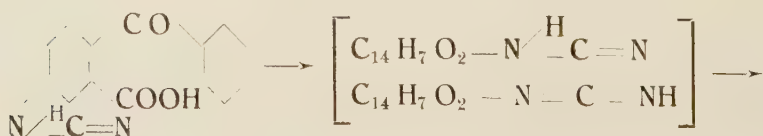
Ce mode opératoire qui assure sans aucun doute la formation d'un composé anthraquinonique décelé par le moyen de la cuve rouge classique, ne s'arrête cependant pas à cette phase. Nous n'avons pu, en effet, retirer de la liqueur de réaction qu'une proportion infime de β -anthraquinonyl-cyanamide, qui est jaune clair. Elle a pu être identifiée par sa solubilité dans la soude 2N, par la cuve déjà citée et enfin quantitativement, par sa teneur en azote.

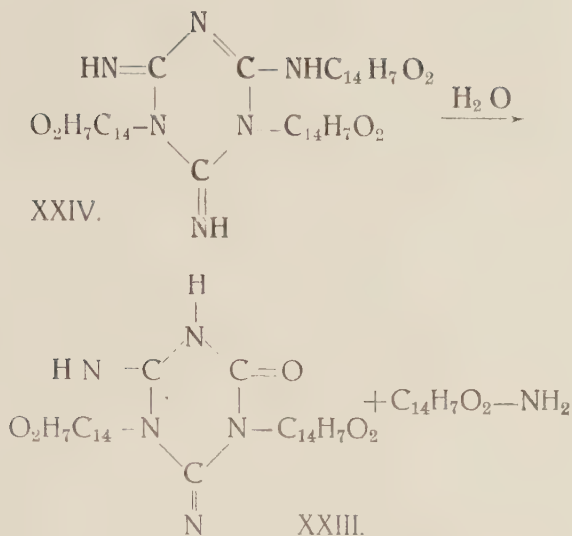
L'ensemble des produits formés par l'oléum est, en fin d'opération fort complexe. Nous isolons ces produits sous forme d'un précipité abondant en versant la liqueur de réaction sur la glace. Le précipité renferme tout d'abord essentiellement de la tri β -anthraquinonyl-isomélamine sur l'identification de laquelle nous reviendrons tantôt.

Il renferme en outre à côté de la très petite quantité de β -anthraquinonyl-cyanamide déjà indiquée une certaine proportion de β -aminoanthraquinone.

Nous sommes de l'avis que celle-ci ne peut avoir pris naissance que dans une réaction secondaire par suite d'une formation préalable d'un isomère de la trianthraquinonyl-isoméline.

Nous nous référons à cet égard aux travaux de A. W. Hofmann d'après lesquels les arylecyanamides sont en général susceptibles de donner à côté du trimère normal un terme également cyclique de même composition centésimale. L'isomère qui prend ainsi naissance dans l'action de l'oléum sur ces mêmes acides benzoyl-cyanamido-benzoïques a, conformément aux explications déjà développées dans le chapitre II, page 22, sans doute son origine dans le schéma suivant :





Cet isomère subit par ailleurs sous l'action de l'oléum une scission qui donne précisément d'une part la β -amino-anthraquinone et d'autre part le produit XXIII.

A l'appui de ces considérations, il est intéressant de remarquer que le même produit XXIII est accessible par la voie qui consiste à soumettre l'isomélamine XIX décrite page 23 à l'action de l'oléum et où celui-ci n'exerce qu'une action simplement cyclisante.

Avant de procéder à présent à la description de la technique de séparation des divers produits contenus dans le précipité que donne la liqueur d'oléum avec l'eau, il convient de mentionner que les progrès de la réaction avec l'oléum sont contrôlés sur des têtes convenablement diluées avec de l'eau glacée.

Tant que le précipité de ces têtes filtrées demeure soluble dans la soude étendue, nous sommes théoriquement en présence soit de l'acide benzoyl-cyanamido-benzoïque inaltéré, soit d'anthraquinonyl-cyanamide, soit d'un mélange des deux. La formation d'anthraquinonyl-cyanamide est décelée par une addition de poudre de zinc, qui donne une cuve rouge.

Toutefois, à partir du moment où la tête donne cette cuve colorée, soit au bout de 40 minutes, nous constatons

que la majeure partie du précipité filtré est déjà devenue insoluble dans la soude caustique. Ces circonstances montrent que le rendement en anthraquinonyl-cyanamide ne peut être pratiquement que limité.

La séparation des différents produits formés, que nous avons énumérés plus haut, est basée tout d'abord sur une extraction du précipité par la soude 2N, qui retire l'anthraquinonyl-cyanamide. Le résidu débarrassé de soude fournit par épuisement à l'alcool la β -aminoanthraquinone. Il est soumis ensuite à un traitement à l'acide acétique glacial, qui permet de recueillir sous forme dissoute le produit cyclique de scission orangé XXIII, ainsi que le résidu insoluble, la tri- β -anthraquinonyl-isomélamine symétrique jaune XXII. Ces deux derniers produits ont été identifiés par le comportement chimique et par le dosage d'azote.

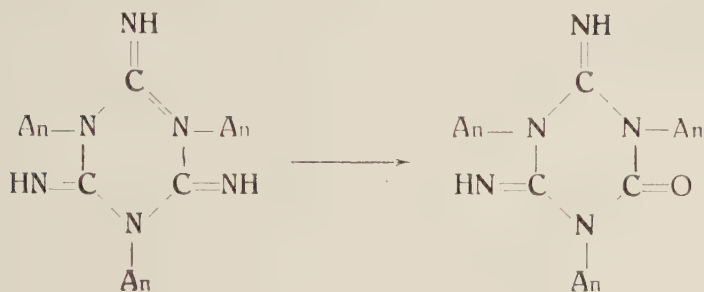
Il nous paraît notamment important de signaler dès à présent que la tri- β -anthraquinonyl-isomélamine possède une allure à tous égards semblable à l'isomélamine préparée par MM. Ballegay et Riesz (1) lorsqu'ils engagent en tube scellé à 180° du bromure de cyanogène sur l'aminoanthraquinone. Notre produit ne s'en distingue que par l'absence de brome.

Nous constatons en particulier que seul la tri- β -anthraquinonylisomélamine symétrique comme son dérivé bromé possède les propriétés d'un colorant typique pour cuve.

Par ailleurs le filtrat sulfurique du produit brut obtenu par l'addition d'eau renferme du sulfate d'ammonium. Ce dernier prend sans aucun doute naissance dans une réaction secondaire que subit la trianthraquinonyl-isomélamine formée, sous l'influence de l'oléum. Nous avons pu en effet confirmer expérimentalement que la trianthraquinonyl-isomélamine isolée, et traitée avec de l'oléum de 20 %, fournit du sulfate d'ammonium. Il ne peut, à notre sens, s'agir que d'une scission hydrolytique affectant théoriquement les trois groupes carbonyl-imines de l'isomélamine.

Lorsque nous procédons à la neutralisation du filtrat sulfurique précité, qui nous a permis de constater la mise en liberté d'ammoniaque, il se précipite en outre un produit

orangé dont l'analyse appuyée du comportement chimique montre qu'il répond à une isomélamine dont un seul groupe carbonylimine est hydrolysé.



Le comportement de la trianthraquinonyl-isomélamine envers l'oléum est du reste en parfait accord avec les observations qu'A. W. Hofmann avait faites sur l'isomélamine la plus simple, ainsi que sur la triphényl-isomélamine (2).

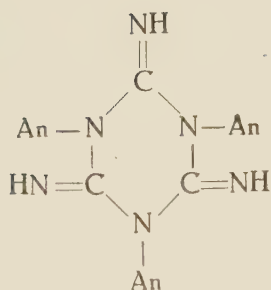
Celles-ci soumises à l'action d'acides minéraux cèdent un, deux ou trois équivalents d'ammoniaque, correspondant à la scission des groupes carbonyl-imines respectifs.

2) L'acide benzoyl-2 cyanamido-6 benzoïque.

Lorsque l'on effectue la réaction de l'oléum sur l'acide benzoyl-2 cyanamido-6 benzoïque nous n'avons pu, malgré les essais systématiques qui varient la concentration de l'oléum, la température et la durée de la réaction, empêcher que la cyclisation n'entraîne une hydrolyse du groupe cyanamido et par suite la formation exclusive d' α -aminoanthraquinone.

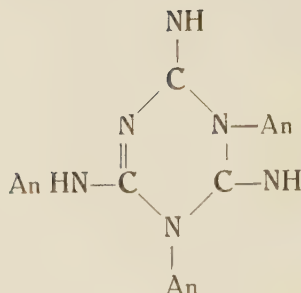
Ces résultats ne sont pas devenus plus favorables en substituant la chlorhydrique sulfurique ou l'acide sulfurique 100 % à l'oléum. Le monohydrate en particulier ne donne à la température du bain-marie aucune réaction.

Nous croyons utile d'appeler l'attention sur le fait que la β -trianthraquinonyl-isomélamine que nous venons de décrire est, comme le montrent les formules A et D, l'isomère de la mélamine connue sous la dénomination commerciale de jaune Cibacron qui se prépare par l'action du chlorure cyanurique sur la β -amino-anthraquinone.

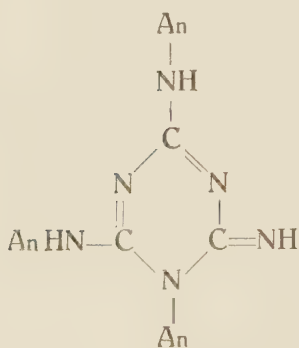


A.

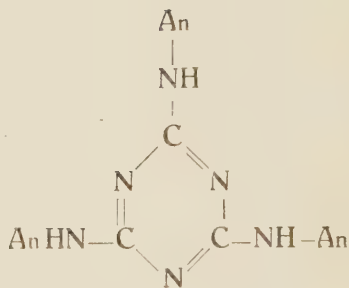
isomélamine



C.



B.



D.

mélamine

La trianthraquinonyl-mélamine n'a fait, à notre connaissance, jusqu'à présent, que l'objet de descriptions de brevets. Nous l'avons en conséquence préparée nous-mêmes, ce qui nous a donné l'occasion de l'identifier entre autres par l'analyse. Nous avons pu confirmer que le chlorure cyanurique cède ses trois atomes de chlore à trois restes β -aminoanthraquinonyle, lorsque la réaction est effectuée sans pression dans le nitrobenzène bouillant au reflux.

La comparaison des formules A et D permet de les rapprocher du terme C qui se forme, nous le rappelons, accessoirement au cours de la polymérisation de la β -anthraquinonyl-cyanamide.

Ce terme C constitue comme l'a déjà fait remarquer A. W. Hofmann à propos d'autres mélamines et isomélamines arylées, un des deux termes intermédiaires B et C que l'on

peut envisager pour passer de la structure de l'isomélatrine à la mélamine.

Le rapprochement du terme C de la mélamine trouve d'ailleurs une expression expérimentale dans le fait que la trianthraquinonyl-mélamine traitée avec de l'oléum libre dans les mêmes conditions que le composé « XXIV » (page 27), la β -aminoanthraquinone.

Ainsi que nous le remarquons déjà plus haut, la β -trianthraquinonyl-isomélatrine possède les propriétés tinctoriales des colorants pour cuve. Nous avons en effet affaire à un composé jaune rigoureusement insoluble dans l'eau. Pour pouvoir l'utiliser comme matière colorante nous devons lui communiquer la solubilité requise qui permet la teinture des fibres végétales. Cette solubilité est assurée au moyen d'une réduction à l'hydrosulfite de soude et de la soude caustique. Il en résulte une cuve rouge qui colore par exemple le coton, après réoxydation, en une nuance jaune.

Au point de vue tinctorial l'isomélatrine et la mélamine industrielle présentent un comportement tout à fait semblable notamment en ce qui concerne la résistance aux différentes épreuves habituelles. La première fournit des jaunes purs, qui virent au jaune orangé dans le dérivé bromé préparé par MM. Ballegay et Riesz, tandis que la mélamine industrielle donne des jaunes sensiblement plus rougeâtres.

QUATRIÈME CHAPITRE.

L'action du bromure de cyanogène sur les mono-amino-anthraquinones.

L'action du bromure de cyanogène sur les deux mono-amino-anthraquinones fait l'objet d'une étude de MM. Battegay et Riesz (1) qui poursuivent le but de préparer par cette voie les dianthraquinonyl-guanidines symétriques. Nous avons pu confirmer les résultats de ces auteurs qui, pour déclencher une réaction, opèrent en tube scellé au sein de nitrobenzène à 180°.

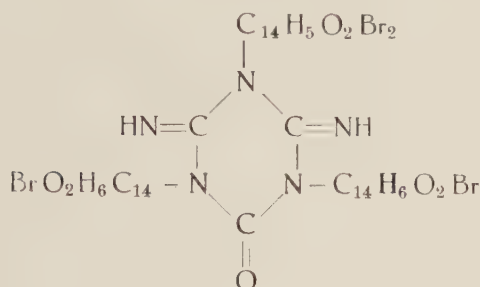
Dans le cas de la β -aminoanthraquinone il se forme la $\beta\beta'$ -dianthraquinonyl-guanidine recherchée et, il est vrai, d'autre part, en quantité presque équivalente, la trianthraquinonyl-isomélamine tribromée.

Dans le chapitre précédent nous avons déjà insisté sur le fait que cette isomélamine présente à tous égards, abstraction faite de sa teneur en brome, un comportement chimique tout à fait semblable à celui de la trianthraquinonyl-isomélamine non bromée. Nous signalons en particulier l'identité de l'allure réactionnelle de ces deux composés envers les acides minéraux concentrés qui, à chaud, libèrent proportionnellement les mêmes quantités d'ammoniaque provenant des groupes carbonyl-imines caractéristiques.

L' α aminoanthraquinone, tout en réagissant avec le bromure de cyanogène d'une façon similaire à son dérivé β , ne fournit essentiellement que des dérivés d'isomélamines.

Nos propres essais vérifient ce résultat et notamment l'absence dans le produit de réaction de dérivés de guanidine. L'isomélamine obtenue, en parfaite conformité avec une communication privée de MM. Battegay et Riesz, est tétrabromée ; elle se distingue de l'isomère β par le manque complet d'affinité tinctoriale vis à vis des fibres végétales.

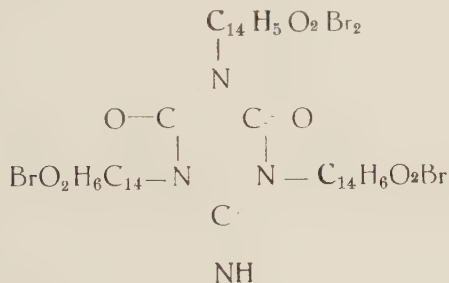
Notre produit de réaction est cristallisé et répond par sa teneur en azote à la formule suivante :



Il en résulte qu'un des groupes carbonyl-iminé a été scindé en cours d'opération.

Le mode opératoire employé par MM. Battegay et Riesz est, comme nous le montrerons dans la partie expérimentale, un peu différent du nôtre. Cette différence est sans doute la cause pour laquelle le produit obtenu par ces auteurs renferme encore d'après l'analyse les trois groupements carbonyl-imine.

L'une et l'autre des deux substances obtenues soumises à l'action des acides minéraux fournissent un et même produit de scission final. (XXV).



Au cours des différentes expériences pratiquées avec le bromure de cyanogène, le hasard nous a fait constater que ce dernier à l'état rigoureusement sec vient modifier assez sensiblement les résultats de la réaction.

Dans le cas de la β -aminoanthraquinone le rendement en isomélamine est considérablement augmenté au dépens de la guanidine ; comme nous le montrerons dans la par-

tie expérimentale les quantités de guanidine formée peuvent devenir presque négligeables.

Le bromure de cyanogène rigoureusement sec, crée des modifications encore plus conséquentes dans le cas de l' α -amino-anthraquinone où la formation d'isomélamine est pour ainsi dire complètement remplacée par celle d'un colorant bleu pour cuve. Nous nous sommes bornés à en faire l'analyse élémentaire complète et à étudier ses propriétés tinctoriales, qui permettent de produire sur coton des nuances bleu-acier, de solidité irréprochable. Nous nous réservons une étude plus approfondie de ce composé pour plus tard.

D'autre part, le bromure de cyanogène engagé aussi bien sur l' α que la β -aminoanthraquinone, crée, dans les conditions opératoires indiquées, d'appréciables quantités de bromure cyanurique, apparaissant sous la forme de cristaux blancs. Cette constatation nous a donné l'occasion de la mise au point d'une méthode de préparation facile du bromure cyanurique, sur laquelle nous reviendrons dans le chapitre suivant.

Il nous a paru toutefois singulier que, dans les réactions du bromure de cyanogène sec sur l' α et la β -aminoanthraquinone qui donne naissance à du bromure cyanurique, celui-ci n'ait pas réagi lui-même sur les aminoanthraquinones pour produire les mélamines correspondantes (les colorants Cibacron). Nous avons déjà évoqué ces composés dans le chapitre III et précisé qu'ils s'obtiennent, sous pression ordinaire, au sein de nitrobenzène bouillant alors que le bromure cyanurique que nous obtenons se forme en tube scellé sous pression. Nous avons pu nous rendre compte que le bromure et le chlorure cyanuriques engagés sous pression sur les aminoanthraquinones en milieu de nitrobenzène ne réagissent guère et ne permettent pas d'obtenir les anthraquinonyl-mélamines.

CINQUIÈME CHAPITRE

Nouveau mode de préparation du bromure cyanurique.

Dans le chapitre précédent nous avons souligné qu'au cours de l'action du bromure de cyanogène rigoureusement sec sur les amino-anthraquinones une partie appréciable de celui-ci se retrouve en fin d'opération à l'état de bromure cyanurique cristallisé.

L'expérience acquise préalablement au sujet de la préparation de ce dernier nous a montré que les indications de la littérature sont sujettes à caution.

En effet, les différents procédés préconisés ne sont pas reproductibles ou fournissent des produits amorphes, doux, fumant de suite à l'air.

Malgré les nombreux essais que nous avons entrepris afin d'accéder au bromure cyanurique soit d'après Ponomarew (10), lequel engage du brome ou de l'acide bromhydrique sur une solution éthérée de bromure de cyanogène soit d'après Eghis (11), qui opère à 130° en tube scellé, nous n'avons pu aboutir, dans les résultats les plus favorables, qu'aux dits produits amorphes fumant immédiatement à l'air. Ceux-ci, caractérisés par un prétendu point de fusion situé au-dessus de 300°, sont en réalité volatils bien au-dessous de cette température et laissent un résidu relativement faible qui subit un vague tassement à la température indiquée.

E. Mulder (12) aboutit en chauffant du bromure de cyanogène en tube scellé à 130°, à une masse fortement colorée en jaune qui commence à fondre à 118°.

Le même auteur constate qu'en abandonnant du bromure de cyanogène avec un peu de brome dans un tube scellé pendant plusieurs mois à la température ordinaire, il se forme un produit jaune fondant à 110°.

Scholl et Noerr (13), en chauffant du bromure de cyanogène avec du chlorure d'aluminium dans du sulfure de carbone à reflux obtiennent de faibles proportions d'un produit fondant au-dessus de 300°. F. Oberhauser (14), qui chauffe en tube scellé du bromure de cyanogène avec du bromure d'aluminium à 200°, croit avoir obtenu du bromure cyanurique se séparant quelque fois sous forme de prismes blancs mais, dès que l'on opère sur de plus grandes quantités de bromure de cyanogène ou que la réaction est maintenue trop longtemps à 250°, il n'obtient que des produits résineux rouge-brun.

Ces circonstances ont contribué à nous inciter à poursuivre des essais de mise au point de la technique qui fait l'objet de l'introduction du présent chapitre, technique qui doit permettre la transformation facilement reproductible du bromure de cyanogène en bromure cyanurique cristallisé. Cette mise au point montre que le bromure de cyanogène doit être chauffé sans aucune autre addition en tube scellé à 220° pendant 5 heures en solution nitrobenzénique. Dans ces conditions la liqueur de réaction refroidie sépare avec des rendements de 45 % de la théorie, le bromure cyanurique blanc cristallisé ; ce dernier filtré et lavé à l'éther fond nettement entre 315° et 320° et ne s'altère que lentement à l'air humide.

L'identification de ce bromure cyanurique est effectuée par des dosages d'azote et de brome ainsi que par le comportement chimique en particulier vis-à-vis de l'aniline, de la parabromaniline et de la β -aminoanthraquinone. Ces derniers conduisent aux triarylmélatamines correspondantes.

Le dérivé de l'aniline est déjà décrit par A. W. Hoffmann (15) qui le prépare au moyen de chlorure cyanurique ; le dérivé de la parabromaniline encore inconnu jusqu'à

présent fond à 288°. Nous l'avons identifié par le dosage d'azote et de brome.

Le fait que la condensation donne des rendements pour ainsi dire quantitatifs par rapport au bromure cyanurique mis en œuvre, ainsi que nous le montrerons dans la partie expérimentale, et les résultats obtenus à la détermination du poids moléculaire indiquent nettement que nous sommes bien en présence du trimère du bromure de cyanogène. Le dérivé de la β -aminoanthraquinone enfin, est identique au composé obtenu au moyen de chlorure cyanurique (jaune Cibacone).

Contrairement aux affirmations d'Oberhauser (14) qui déclare que le bromure cyanurique est insoluble dans les solvants organiques nous constatons que le nitrobenzène le dissout et permet de le recristalliser.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

PREMIER CHAPITRE

Les acides benzoylbenzoïques nitrés et aminés.

1) Les acides nitrobenzoylbenzoïques.

Nitration directe de l'acide o-benzoyl-benzoïque.

L'acide o-benzoylbenzoïque a été préparé en engageant de l'anhydride phthalique avec du chlorure d'aluminium (dans la proportion d'une molécule pour deux) dans du benzène par la réaction de Friedel et Crafts selon les indications de Heller (16).

Le produit brut a été recristallisé dans du xylène ce qui a permis de l'obtenir à l'état anhydre fondant à 127°.

D'après Lange et Rainer (17) 10 g. d'acide o-benzoylbenzoïque sont introduits dans 100 g. d'acide nitrique (densité = 1,52), refroidi par de la glace. Après une agitation de 5 heures la liqueur de réaction est versée dans l'eau glacée, ce qui produit la séparation d'une huile jaune. Selon les indications d'un brevet allemand (4) on dissout 5 g. d'acide o-benzoylbenzoïque dans 10 g. d'acide sulfurique monohydraté. On introduit dans cette solution sous agitation 5 g. d'oléum de 25 % et 7 g. d'acide nitrique (densité = 1,50), en maintenant la liqueur aux environs de 15° pendant une heure. Après avoir chauffé encore une demie heure à 50°, on verse la dissolution sur de la glace, ce qui conduit également à un produit jaune huileux.

Nous avons abandonné ces méthodes de nitration directe parce que les produits huileux obtenus ne nous ont pas permis d'isoler les acides nitrés purs.

2) Les acides benzoyl-nitro-benzoïques.

Ils se préparent en engageant les anhydrides nitro-3, respectivement nitro-4 phtalique dans du benzène avec du chlorure d'aluminium par la réaction de Friedel et Crafts.

Nitration de l'anhydride phtalique.

Littmann (18) indique une méthode de nitration qui conduit surtout à l'acide nitro-3-phtalique. Lévy et Stephen (19) préconisent un mode de nitration qui mènerait surtout à l'isomère nitro-4 phtalique.

Comme tous les modes de préparation décrits dans la littérature conduisent simultanément aux deux isomères, nous n'avons pas pris de précautions particulières pour préparer l'un ou l'autre de ces acides en prédominance, d'autant plus que nous devons préparer pour la suite de nos réactions les deux composés.

200 g. d'anhydride phtalique sont dissous dans 250 cm³ d'acide sulfurique (densité = 1,84). On introduit lentement dans cette liqueur, chauffée à 100°, 80 g. d'acide nitrique fumant (densité = 1,51), sous bonne agitation. En maintenant la liqueur à 110° pendant 2 heures on introduit 300 g. d'acide nitrique (densité = 1,42). Après un repos d'une nuit le contenu du ballon s'est pris en masse. On introduit celle-ci dans 300 g. d'eau. On filtre pour enlever la majeure partie du mélange sulfonitrique. Le résidu est traité par 150 g. d'eau bouillante qui dissout la majeure partie de l'acide nitro-4 phtalique. Le produit restant après filtration est constitué essentiellement d'acide nitro-3 phtalique qui présente un point de fusion de 198°.

Après trois recrystallisations dans l'eau on aboutit à un acide nitro-3 phtalique fondant à 206°.

Le premier filtrat aqueux dépose par simple concentration un acide nitro-4 phtalique impur fondant à 152°.

Par une dissolution dans l'acide acétique glacial on débarrasse l'acide nitro-4 phtalique assez facilement des traces de son isomère nitro-3 phtalique qui se dépose par

simple refroidissement. En concentrant la solution acétique après filtration on aboutit par refroidissement à l'acide nitro-4 phtalique pur fondant à 161°.

Cette méthode conduit à 40 g. d'acide nitro-3 phtalique et 55 g. d'acide nitro-4 phtalique. Soit au total un rendement de 47 % en acide nitrophtaliques purs.

Préparation des anhydrides nitro-3 et 4 phtalique.

40 g. d'acide nitro-3 phtalique sont chauffés pendant une demi heure dans 200 cm³ d'anhydride acétique à reflux. En laissant refroidir la solution il se dépose 35 g. d'anhydride nitro-3 phtalique fondant à 161°. Rendement 80 %.

L'acide nitro-4 phtalique traité dans les mêmes conditions reste dissout dans l'anhydride acétique après refroidissement. L'emploi de chlorure d'acétyle donne de meilleurs résultats, 50 g. d'acide nitro-4 phtalique chauffés dans 200 g. de chlorure d'acétyle à reflux conduisent par refroidissement de la solution à 30 g. d'anhydride nitro-4 phtalique fondant à 115°. Le filtrat additionné de ligroïne dépose encore de faibles proportions de l'anhydride nitro-4 phtalique impur fondant à 101° - 105°.

Préparation des acides benzoyl-nitrobenzoïques.

a) Condensation de l'anhydride nitro-4 phtalique avec du benzène.

On traite 40 g. d'anhydride nitro-4 phtalique avec 800 cm³ de benzène qu'on porte à ébullition sous bonne agitation. La majeure partie de l'anhydride nitrophtalique se dissout. Après avoir fait revenir la solution à 30 - 40°, on introduit par petites portions 110 g. de chlorure d'aluminium (4 mol. pour 1 mol. d'anhydride nitrophtalique.) La solution après avoir été maintenue pendant 4 heures à 40° est portée à ébullition pendant 6 heures encore. Le dégagement d'acide chlorhydrique est alors terminé.

Après ce temps on refroidit avec de la glace et on introduit 300 g. d'acide chlorhydrique de 15 % dans la liqueur

de réaction. Après entraînement du benzène à la vapeur d'eau, il reste dans la solution aqueuse une masse brune résineuse qu'on sépare par filtration. Cette masse est extraite à la soude caustique de 7 % qui dissout la majeure partie du produit. La solution dépose par neutralisation 40 g. d'un mélange des acides benzoyl-2 nitro-4 benzoïque (164°) et benzoyl-2 nitro-5 benzoïque (212°).

Ces deux acides sont séparés l'un de l'autre par différence de solubilité dans l'alcool méthylique.

40 g. de mélange sont traités par 250 cm³ d'alcool méthylique. Il reste 5 g. de produit insoluble fondant à 193°. La solution filtrée à chaud dépose par refroidissement 10 g. de l'isomère fondant à 212° à l'état cristallisé.

Par concentration de la solution on arrive à 2 g. d'un produit fondant à 205°.

Par addition d'eau à la solution d'alcool méthylique, il précipite 3.5 g. de l'isomère fondant à 164°.

Les quantités de deux isomères ainsi isolées correspondent à un rendement de 38 % en acides purs, par rapport à l'anhydride nitrophthalique engagé.

L'emploi de chlorure d'aluminium légèrement humide ainsi que le préconise Prafulla Chandra Mitter (20) diminue la proportion de produits résineux insolubles dans la soude.

b, Essais de condensation de l'anhydride nitro-3 phthalique avec du benzène.

L'anhydride nitro-3 phthalique est insoluble dans le benzène et les autres solvants organiques courants. Nous l'avons engagé dans la réaction de Friedel et Crafts avec du chlorure d'aluminium (4 molécules pour 1 molécule d'anhydride nitrophthalique) à l'état d'une suspension fine dans le benzène sous agitation énergique. En opérant dans les conditions de température décrites plus haut dans le cas de l'anhydride nitro-4 phthalique on n'aboutit qu'à des résines.

Nous avons fait varier les différents facteurs intervenant dans la réaction.

L'augmentation de la quantité de chlorure d'aluminium, son remplacement par le chlorure ferrique, pas plus que l'addition d'autres solvants comme le sulfure de carbone, ou le tétrachloréthane n'ont permis d'obtenir de meilleurs résultats.

Un chauffage plus prudent, une heure à l'ébullition du benzène par exemple, ne déclenche pratiquement pas la réaction.

Un chauffage prolongé par contre conduit à des résines. Alors que dans le cas de la condensation de l'anhydride nitro-4 phtalique nous avons pu diminuer la formation de résines par l'emploi de chlorure d'aluminium légèrement humide, la méthode n'a donné aucun avantage ici.

Il ne nous a pas été possible d'aboutir par cette réaction aux acides benzoynitrobenzoïques qui théoriquement devraient y prendre naissance.

On remplace avantageusement, ainsi que le préconise Lawrence (5), l'anhydride nitro-3 phtalique insoluble par le chlorure de l'acide carbéthoxy-2 nitro-3 phtalique ou de l'acide carbéthoxy-2 nitro-6 phtalique qui eux sont solubles dans le benzène.

Préparation de l'acide carbéthoxy-2 nitro-6 phtalique.

D'après les indications de Faust et Miller (6), 30 g. d'acide nitro-3 phtalique sont dissous dans 500 cm³ d'alcool absolu. La solution est maintenue pendant 2 heures au bain-marie à légère ébullition et on y fait barboter un lent courant de gaz chlorhydrique. Après refroidissement, on dilue la solution de son volume d'eau ce qui provoque la précipitation de l'acide carbéthoxy-2 nitro-6 phtalique. Celui-ci fond, après une recristallisation dans l'alcool, à 110°

Préparation de l'acide carbéthoxy-2 nitro-3 phtalique.

30 g d'anhydride nitrophtalique sont chauffés d'après Bogert et Boroshek (7) dans 500 cm³ d'alcool absolu pendant

5 h. au bain-marie. La solution filtrée est ensuite diluée avec 500 g. d'eau ce qui provoque la précipitation de l'acide carbéthoxy-2 nitro-3 phtalique à l'état cristallisé. Il fond à 154°, alors que Lawrence le faisant fondre à 110°, le confond avec son isomère l'acide carbéthoxy-2 nitro-6 phtalique décrit ci-dessus.

Le précipité est repris par une solution concentrée de carbonate de soude qui dissout l'éther acide alors que de faibles quantités d'éther neutre sont extraites en secouant la solution avec 100 cm³ d'éther. On sépare ainsi 0,3 g. d'éther neutre fondant à 34°. Après avoir décanté la solution étherée, on précipite l'acide carbéthoxy-2 nitro-3 phtalique par addition d'acide chlorhydrique. On obtient ainsi 38 g. d'éther acide cristallisé fondant à 157°, soit avec un rendement d'environ 95 %.

Transformation en chlorure d'acide

10 g. d'acide carbéthoxy-2 nitro-3 phtalique sont dissous dans 100 cm³ de chlorure de thionyle fraîchement distillé. La solution est maintenue pendant 3 heures à 70°. Après refroidissement on chasse le chlorure de thionyle par une distillation sous pression réduite. On reprend les cristaux déposés deux fois avec 50 cm³ de benzène qui par distillation sous pression réduite, entraîne les dernières traces de chlorure de thionyle. Le chlorure d'acide ainsi préparé est constitué par des cristaux blancs fondant à 75°.

Analyse :

Subst. 0,742 g. NO_3Ag N/10 28,4 cm³ soit 13,74 % Cl

Calculé pour $\text{O}_2\text{N C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{COCl} \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{cases}$ 13,70 % C

Préparation de l'amide

Le chlorure d'acide étant très peu stable, nous avons préparé dans le but d'analyse l'amide correspondante. On introduit un courant de gaz ammoniac dans la

solution benzénique du chlorure d'acide. Il se dépose presque instantanément un produit blanc, qui après deux recristallisations dans l'alcool, se sépare sous forme d'aiguilles blanches fondant à 143°.

Analyse :

Subs. 9,970 mg. - N₂ 1.034 cm³ à 30° sous 746mm soit 11,86⁰/₁₀ N

Calculé pour O₂ N — C₆ H₃ $\begin{cases} \text{CONH}_2 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{cases}$ 11,76 ⁰/₁₀ N

Condensation du chlorure d'acide avec le benzène.

10 g. du chlorure d'acide sont dissous dans 200 cm³ de benzène exempt de thiophène. On introduit 9 g. de chlorure d'aluminium (soit 2 molg. par rapport à 1 molg. de chlorure d'acide). La solution est maintenue pendant 1 heure à 40° et bien agitée. On chauffe ensuite à légère ébullition du benzène pendant 2 heures encore. Le dégagement d'acide chlorhydrique est alors terminé.

Après refroidissement on ajoute 100 cm³ d'acide chlorhydrique de 15 % et on entraîne le benzène à la vapeur d'eau. On aboutit ainsi à environ 10 g. d'une masse noire et résineuse et environ 0,5 g. d'un produit cristallisé jaune fondant après recristallisation dans l'alcool à 222°. Il s'agit de l'acide benzoyl-2 nitro-6 benzoïque libre.

Quant à la masse résineuse noire qui constitue donc le produit de réaction principal, il a été impossible d'en tirer un produit cristallisé.

Les rendements en acide benzoyl-nitrobenzoïque pur ne dépassent donc, dans ces conditions, guère 1,5 % par rapport au chlorure d'acide mis en œuvre.

Nous avons essayé d'obtenir de meilleurs rendements en changeant les conditions de la condensation.

En substituant le chlorure ferrique comme agent de condensation au chlorure d'aluminium, les autres conditions de l'expérience demeurant égales, les rendements ne sont pas améliorés.

En augmentant la durée de l'ébullition de la solution de 2 à 6 heures, on aboutit à des produits encore plus résineux.

En ajoutant à la solution benzénique du sulfure de carbone ou du tétrachloréthane comme diluant, les rendements en acide benzoylnitrobenzoïque ne dépassent pas 3%.

Les meilleurs résultats ont été obtenus en employant comme solvant du benzène seul, en engageant 5 molg. de chlorure d'aluminium par rapport à une molg. de chlorure d'acide et en évitant pendant toute la durée de la condensation des températures supérieures à 75°.

En respectant ces conditions, on aboutit à partir de 20 g. de chlorure d'acide à 5 g. d'acide benzoyl-2 nitro-6 benzoïque soit avec un rendement de 25 %.

Analyse :

Subst. 10,090 mg. —

N_2 0,490 cm^3 à 25° sous 743 mm soit 5,26 % N

Calculé pour $C_6H_5-CO-C_6H_3\begin{matrix} NO_2 \\ \diagup \\ COOH \end{matrix}$ 5,16 % N

Ainsi que nous le résumons dans le tableau suivant, cette série d'essais montre que pour aboutir à de bons rendements, il faut éviter des températures trop élevées, un chauffage trop prolongé et qu'enfin, on a avantage à employer 5 molg. de chlorure d'aluminium pour 1 molg. de chlorure d'acide engagé.

Solvant	Agent de condensation	Température et durée de chauffe	Rendement
C_6H_6	$AlCl_3$ 2 mol	1 h. à 40° 2 h. à ébullition	2 %
C_6H_6	$FeCl_3$ 2 mol	1 h. à 40° 2 h. à ébullition	1 %
$C_6H_6 + CS_2$	$AlCl_3$ 2 mol	1 h. à 40° 2 h. à ébullition	résines
$C_6H_6 + CH_2Cl_4$	$AlCl_3$ 2 mol	1 h. à 40° 2 h. à ébullition	résines
C_6H_6	$AlCl_3$ 2 mol	1 h. à 40° 7 h. à ébullition	résines
C_6H_6	$AlCl_3$ 2 mol	1 h. à 40° 2 h. à 70°	10-15 %
C_6H_6	$AlCl_3$ 5 mol	1 h. à 40° 2 h. à 70°	20-25 %

Réduction des acides benzoyl-2 nitro-6 benzoïque et benzoyl-2 nitro-5 benzoïque.

10 g. d'acide benzoyl-2 nitro-5 benzoïque sont dissous dans 50 cm³ d'ammoniaque.

D'autre part, on prépare une dissolution de 70 g. de sulfate ferreux dans 300 g. d'eau. Le sulfate est précipité à l'état d'hydroxyde ferreux par addition d'ammoniaque. On ajoute à la suspension chaude ainsi préparée la solution ammoniacale d'acide benzoyl-nitrobenzoïque. La liqueur est maintenue une demie heure à ébullition et bien agitée. Après ce temps, on filtre à chaud. On extrait le résidu à l'ammoniaque chaud. Les deux filtrats réunis sont concentrés jusqu'à disparition presque complète de l'ammoniaque.

Par addition d'alun de potassium on précipite l'acide benzoylamino-benzoïque. On obtient ainsi 6,5 g. d'acide benzoyl-2 amino-5 benzoïque fondant à 194°, soit un rendement de 65 %. Une recrystallisation dans l'alcool méthylique fournit un acide plus pur fondant à 196°.

10 g. d'acide benzoyl-2 nitro-6 benzoïque réduits dans les mêmes conditions aboutissent à 5 g. d'acide benzoyl-2 amino-6 benzoïque fondant à 158°. Soit un rendement de 50 %.

Nous avons également essayé de préparer l'acide amino-2 benzoylbenzoïque suivant les indications d'un brevet (22). Lorsque l'on chauffe certaines arylimides de l'acide phtalique avec des agents de condensation acides, celles-ci subissent une transformation intramoléculaire. La phénylimide de l'acide phtalique doit conduire dans les conditions indiquées à la lactame de l'acide amino-2 benzoylbenzoïque, qui par un traitement avec de l'alcali dilué doit se scinder en le sel alcalin de l'acide amino-benzoylbenzoïque cherché.

La phénylphthalimide nécessaire a été préparée selon les indications de Dœbner (23):

30 grs. d'anhydride phtalique ont été chauffés dans 250 grs. d'aniline à la température d'ébullition pendant 2 h. Après refroidissement on sépare par filtration un produit

d'aspect sale; 3 recristallisations dans l'acide acétique et un traitement au noir animal ont conduit à 20 grs. de phényl-phtalimide fondant à 205°.

10 parties de phénylphtalimide ont été introduites dans un mélange fondu de 32 parties de chlorure d'aluminium et 8 parties de chlorure de sodium à 200°. Le mélange est porté à 285° et maintenu 30 minutes à cette température dans un bain métallique. Après refroidissement le mélange est décomposé par la glace, ce qui conduit à un produit gris. En essayant de le purifier par un traitement à la soude caustique de 5 pour cent à chaud, nous n'avons cependant pas pu aboutir au sel de sodium de l'acide amino-2 benzoyl-benzoïque, qui doit se former selon les indications du brevet. En traitant le produit obtenu par l'acide chlorhydrique, nous avons trouvé en fin d'opération de l'acide phtalique et de l'aniline sous la forme de son chlorhydrate.

DEUXIÈME CHAPITRE

Transformation des acides benzoyl-amino-benzoïques en leurs dérivés cyanamidés.

1) Préparation de l'acide benzoyl-2 amino-5 benzoïque.

On dissout avantageusement l'acide benzoylaminobenzoïque dans une solution aqueuse de bicarbonate de soude.

On engage pour 1 molg. d'acide benzoylaminobenzoïque 4 molg. de bromure de cyanogène et 10 molg. de bicarbonate de soude.

9 g. d'acide benzoyl-2 amino-5 benzoïque sont dissous dans une solution de 16 g. de bicarbonate de soude dans 250 g. d'eau. Puis on ajoute à la solution 9 g. de bromure de cyanogène dissout séparément dans l'eau.

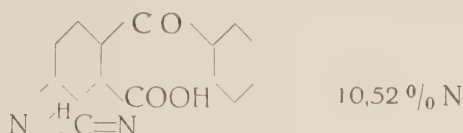
La solution est maintenue pendant 2 heures dans un flacon bouché à 40°. Sur une lâte prélevée on décèle l'amine inaltérée par un essai de diazotation et de copulation. Après un chauffage de 2 heures à 40°, il reste encore de l'acide aminé inaltéré. On ajoute alors encore 9 g. de bromure de cyanogène et 16 g. de bicarbonate de soude. Après avoir chauffé la solution pendant 2 heures au bain-marie bouillant et un repos de 12 heures, il ne reste plus d'acide benzoylaminobenzoïque. La solution filtrée et refroidie est neutralisée par de l'acide chlorhydrique ce qui provoque la précipitation de 9 g. d'acide cyanamidé. Comme celui-ci présente un aspect peu homogène, nous avons essayé de le purifier. Un traitement à l'acide chlorhydrique de 2 % pendant 30 minutes à 70° permet d'extraire 2 g. du produit brut qui retombe par refroidissement. Le produit séché est analysé.

Analyse :

Subst. 9,921 mg. - N₂ 1,040 cm³ à 23° sous 747 mm soit 11,96 % N

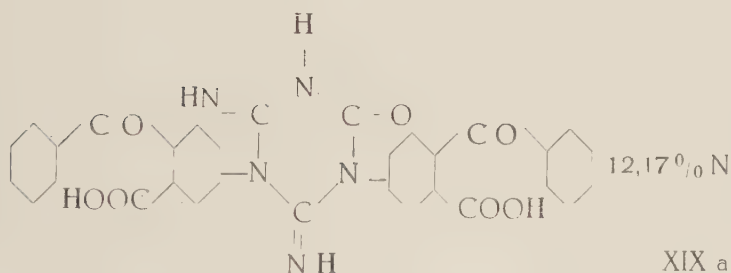
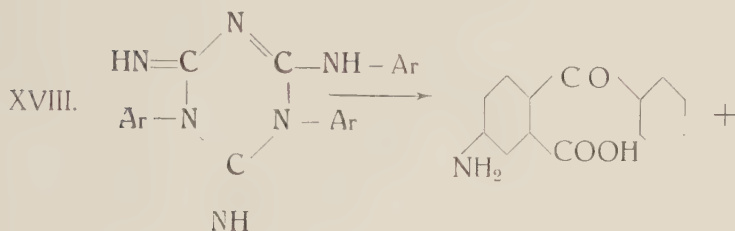
9,920 mg. - N₂ 1,070 cm³ à 22° sous 747 mm soit 12,28 %

Calculé pour



La teneur en azote ne correspond donc pas à celle de l'acide benzoylguanido-benzoïque, mais plutôt à celle d'un composé de la forme XIX a. Celui-ci résulterait à côté d'acide aminobenzoyl-benzoïque de l'hydrolyse d'un produit déjà polymérisé de la forme XVIII, ainsi que le montre le schéma suivant :

Calculé pour

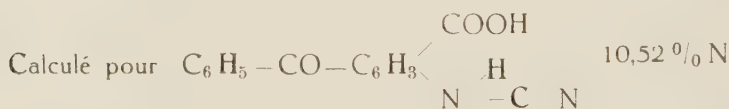


Cette allure de réaction trouve un appui dans le fait que le filtrat chlorhydrique présente à nouveau une réaction de diazotation positive due à la présence d'acide aminobenzoylbenzoïque, qui se serait séparée du composé de la forme XVIII par hydrolyse suivant le schéma indiqué.

La fraction principale du produit cyanamidé, soit 7 grs., restée insoluble dans l'eau acidulée est soluble dans l'alcool chaud. Par simple refroidissement le produit reste dissous dans l'alcool, on le précipite par addition d'eau. On aboutit ainsi à un produit blanc ne présentant pas un point de fusion net, mais subissant vers 200° un tassement, qui correspond vraisemblablement à la polymérisation de la cyanamide.

Analyse :

- I. Subst. 9,060 mg. - N₂ 0,833 cm³ à 21° sous 747 mm,
soit 10,52⁰/₁₀ N.
- II. Subst. 10,100 mg. - N₂ 0,999 cm³ à 23° sous 746 mm,
soit 10,37⁰/₁₀ N.



Poids moléculaire.

Sa détermination a été effectuée avec du phénol comme solvant d'après la méthode de Rast :

Calculé 266 — Trouvé 312 et 287

- I. Subs. 0,162 g. phénol 6,70 g. $\Delta = 0^{\circ},565$.
K. phénol = 7,5 donne P. M. = 312.
- II. Subst. 0,132 g. phénol 7,304 $\Delta = 0^{\circ},470$
donne P. M. = 287

Ces résultats montrent que nous sommes bien en présence de l'acide benzoyl-2 cyanamido-5 benzoïque monomère.

2) Préparation de l'acide benzoyl-2 cyanamido-6 benzoïque.

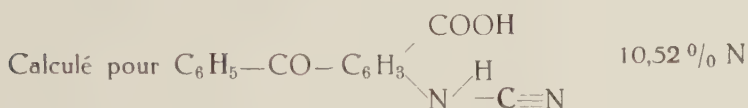
5 g. d'acide benzoyl-2 amino-6 benzoïque sont traités avec du bromure de cyanogène comme son isomère dans l'exemple précédent. La réaction dans ce cas est toutefois beaucoup plus lente. Il faut chauffer 8 heures au bain-marie bouillant pour transformer tout l'acide benzoylaminobenzoïque engagé.

Sous l'action ainsi prolongée de l'eau chaude, il était à redouter que la cyanamide obtenue ne se transforme partiellement en urée substituée. Un traitement à l'acide nitreux du produit formé n'a pas libéré d'azote ce qui montre que l'urée substituée ne se forme pas dans ces conditions.

Le produit est également soluble dans l'alcool dont on le retire par précipitation avec de l'eau. Le produit filtré est séché.

Analyse :

Subs. 10,070 mg - N₂ 0,995 cm³ à 30° sous 743 mm soit 10,62% N



Poids moléculaire :

Subs. 0,1203 g. phénol 7,902 g. $\Delta = 0,49$
soit un poids moléculaire : 240

Calculé 266.

Nous sommes donc ici également en présence du monomère.

TROISIÈME CHAPITRE

Transformation des acides benzoyl-cyanamido-benzoïques en dérivés d'anthraquinone et polymérisation en dérivés d'isomélamine.

1) L'acide benzoyl-2 cyanamido-5 benzoïque.

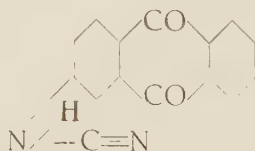
5 g. de cet acide sont dissous dans 20 cm³ d'acide sulfurique à 90 %; après une addition de 20 cm³ d'oléum de 25%, on chauffe la liqueur au bain-marie bouillant.

La transformation en dérivé d'anthraquinone est suivie sur des têtes versées dans de l'eau. Après 20 minutes de chauffage, il reste encore de l'acide benzoylcyanamido-benzoïque inaltéré soluble dans la soude. Après 30 minutes de chauffage il reste après dilution dans l'eau un produit soluble dans la soude 2N. Ce produit donne par addition de poudre de zinc à la solution dans la soude une cuve rouge, il ne s'agit donc plus d'acide benzoylbenzoïque mais d'un produit déjà cyclisé en dérivé d'anthraquinone.

Analyse :

Subst. 9,73 mg - N₂ 1,00 cm³ à 24° sous 746 mm soit 11,36% N.

Calculé pour :



11,29 % N

Il semble donc s'être formé la β -anthraquinonyl-cyanamido. Ce produit reste soluble dans la soude grâce au groupe cyanamido et se distingue de l'acide benzoyl-cyanamido-benzoïque par le fait qu'il donne par réduction une cuve.

Après 40 minutes de chauffage de la liqueur de réaction, on constate sur une tôte prélevée et diluée avec de l'eau que presque tout le produit de réaction est devenu insoluble dans la soude caustique.

On verse alors toute la liqueur de réaction dans de l'eau glacée, on aboutit ainsi après filtration du précipité formé à environ 4 g. d'un produit brut. Un traitement de ce précipité à la soude 2N conduit après filtration et neutralisation du filtrat par l'acide chlorhydrique à environ 0,2 g. d'un produit répondant à la β -anthraquinonylcyanamide mentionnée ci-dessus. Ce produit ne présente, comme les acides benzoylecyanamidobenzoïques, pas de point de fusion net, mais subit au-dessus de 230° un tassement correspondant vraisemblablement à la transformation en polymère.

Le précipité filtré et débarrassé de soude par un lavage à l'eau est séché.

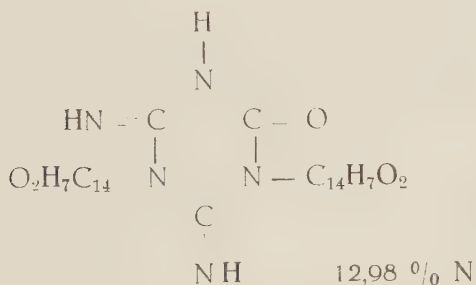
Soumis à l'action d'alcool bouillant, ce précipité cède de très faibles proportions (moins de 0,2 g.) de β -aminoanthraquinone caractérisée par son point de fusion.

Le produit restant après cette extraction à l'alcool est soumis à l'action de 30 cm³ d'acide acétique chaud. Cet acide dissout environ 0,5 g. d'un produit orangé déposé par concentration et refroidissement du filtrat acétique.

Analyse :

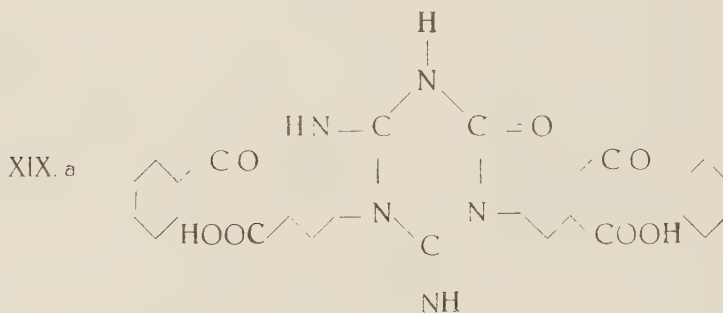
Subs. 9,86 mg. - N₂ 1.145 cm³ 26° sous 740 mm soit 12,60 % N

Calculé pour :



Ce produit de scission résulterait d'une isomélamine asymétrique cédant précisément par hydrolyse une molécule d'amino-anthraquinone dont nous venons de mentionner la présence ci-dessus.

Ce même produit de scission est obtenu en traitant par de l'oléum de 20 % au bain-marie bouillant le composé « XIX a » obtenu lors du traitement de l'acide benzoyl-2 cyanamido-5 benzoïque par de l'eau bouillante acidulée.



Analyse :

Subs. 9,715 mg - N_2 1,110 cm^3 à 22^0 sous 748 mm soit 12,71 0 / $_0$ N

Calculé 12,98 % N.

Enfin le produit restant insoluble lors du traitement à l'acide acétique chaud est lavé à l'éther et séché. Il présente un point de fusion situé au-dessus de 315^0 .

Analyse :

I. Subs. 9,690 mg. - N_2 1,00 cm^3 à 24^0 sous 746 mm, soit 11,64 0 / $_0$ N

II. Subs. 9,080 mg. - N_2 0,925 cm^3 à 23^0 sous 744 mm, soit 11,25 0 / $_0$ N

III. Subs. 8,730 mg. - N_2 0,890 cm^3 à 22^0 sous 742 mm, soit 11,32 0 / $_0$ N

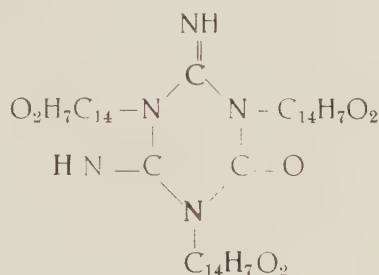
Calculé pour $(C_{14}H_7O_2NH CN)_3$ 11,29 0 / $_0$ N

Ce produit étant insoluble dans la soude, mais présentant la teneur en azote correspondant à l'anthraquinonylcyanamide, il s'agit vraisemblablement du polymère de celle-ci, c'est-à-dire la tri β -anthraquinonylisoméline recherchée. Elle se présente sous la forme d'une poudre jaune, insoluble dans les solvants organiques courants. La dissolution dans l'acide sulfurique concentré est jaune. En

diluant la solution sulfurique dans l'eau on retrouve l'isomélamine inaltérée. Son point de fusion est situé au-dessus de 320°. Il donne par réduction à l'hydrosulfite de soude alcalin une cuve rouge.

Dans le premier filtrat sulfurique on constate la présence de sulfate d'ammonium. Ce même filtrat dépose à la longue à côté de traces d'un produit semblant être le sulfate de la trianthraquinonylisomélamine un composé rouge séparé par un traitement à l'acide acétique.

Ce dernier composé répond par sa teneur en azote à une trianthraquinonylisomélamine dont un groupement carbonylimine aurait été hydrolysé sous l'action de l'oléum avec mise en liberté d'ammoniaque. Ce produit fond à 283°.



Analyse :

Subs. 10,02 mg. - N₂ 0,850 cm³ à 24° sous 750 mm soit 9,42 % N

Calculé 9,39 % N.

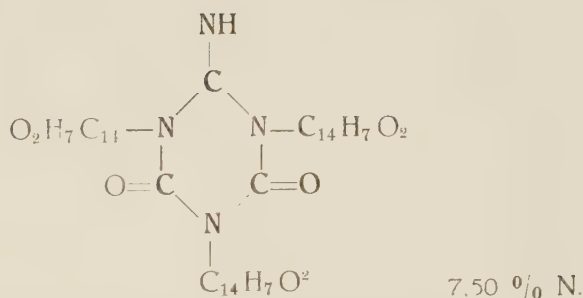
Cette hydrolyse des groupes carbonylimines avec départ d'ammoniaque sous l'influence d'acides minéraux connue pour d'autres isomélamines trouve un appui supplémentaire dans l'essai suivant.

0,5 g. d'antraquinonylisomélamine traités avec 5 cm³ d'acide chlorhydrique de 15 % en tube scellé à 150° aboutissent à un produit ayant deux groupements carbonylimines scindés ainsi que le montre la teneur en azote du produit obtenu qui fond vers 291°.

Analyse :

Subs. 9,67 mg. - N₂ 0,650 cm³ à 23° sous 748 mm soit 7,53 % N

Calculé pour :



2) L'acide benzoyl-2 cyanamido-6 benzoïque.

Lorsqu'on traite cet acide, comme son isomère, décrit plus haut, avec de l'oléum de 20 % au bain-marie bouillant, la cyclisation en dérivé d'anthraquinone a bien lieu, mais on obtient exclusivement de l' α -aminoanthraquinone qui après recristallisation dans l'alcool a été identifié par son point de fusion. Le groupe cyanamido est donc hydrolysé dans ces conditions. En substituant la chlorhydrine sulfurique à l'oléum on aboutit aux mêmes résultats. L'acide sulfurique monohydrate, à la température du bain-marie bouillant, ne produit pas la cyclisation en dérivé d'anthraquinone.

Préparation de la tri β -anthraquinonylmélatmine

La tri- β -anthraquinonylmélatmine (jaune Cibanone) à été préparée dans le but de la comparer au point de vue tinctorial à la tri- β -anthraquinonyl-isomélatmine et au dérivé tribromé de celle-ci.

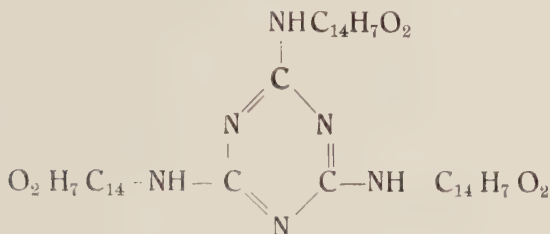
D'après les indications d'un brevet (21), on engage 2 g. de chlorure cyanurique avec 7,5 g. de β -aminoanthraquinone (1 molg. pour 3 molg.) dans 200 cm³ de nitrobenzène. On chauffe la solution nitrobenzénique pendant 3 heures à reflux. La solution dépose par refroidissement 6 g. de tri- β -anthraquinonyl-mélatmine qui sont séparés par filtration, lavé à l'alcool et à l'éther, puis séchés.

Analyse :

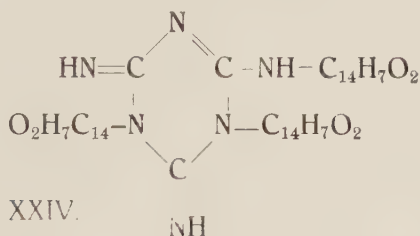
Subs. 9,76 mg. - N₂ 0,990 cm³ à 24° sous 740 mm soit 11,35 % N

Calculé pour (C₁₄ H₇ O₂ NH)₃ (CN)₃ 11,29 % N

Cette tri-β-anthraquinonyl-mélatamine de la forme



soumise à l'action de l'oléum de 20 % pendant 40 minutes au bain-marie bouillant, cède de la β-aminoanthraquinone comme l'isomélatamine asymétrique «XXIV», stade intermédiaire entre l'isomélatamine et la mélatamine



qui prendrait naissance accessoirement lors de la cyclisation de l'acide benzoyl-2 cyanamido-5 benzoïque en dérivé d'anthraquinone, sous l'action de l'oléum de 20%, et qui libère par l'action hydrolysante de l'acide minéral un équivalent de β-aminoanthraquinone, dont la formation a déjà été signalée dans la partie théorique chapitre III, page 27.

QUATRIÈME CHAPITRE

L'action du bromure de cyanogène sur les mono-aminoanthraquinones.

1) La β -aminoanthraquinone.

En reprenant les essais de MM. Battegay et Riesz (1) avec des produits qui sont particulièrement bien purifiés et séchés, on modifie légèrement les résultats obtenus par ces auteurs.

6 g. de β -aminoanthraquinone, recristallisée dans le xylène, sont engagés avec 6 g. de bromure de cyanogène au sein de 60 cm³ de nitrobenzène. La solution est maintenue durant 6 heures en tube scellé à 180°. Il ne se forme dans ces conditions que de très faibles quantités de $\beta\beta'$ -dianthraquinonylguanidine restant insoluble dans le nitrobenzène en fin d'opération sous la forme de son bromhydrate.

La majeure partie du produit formé reste dissoute dans le nitrobenzène.

On la retire de la solution en chassant le nitrobenzène par un entraînement à la vapeur d'eau. On aboutit ainsi à 4 g. d'un produit répondant par l'analyse et par analogie avec le produit obtenu par les auteurs précités à la tri- β -anthraquinonylisomélamine tribromée.

Analyse :

Subs. 6,365 mg N₂ - 0,615 cm³ à 22° sous 738 mm soit 8,48 % N

Calculé pour :

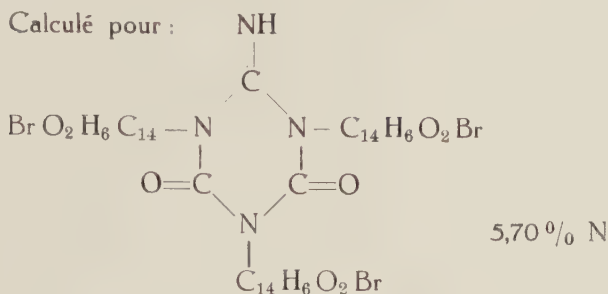


Cette tri- β -anthraquinonylisomélamine soumise à l'action d'acide chlorhydrique de 15 % en tube scellé à 150°

cède de l'ammoniaque et on aboutit à un produit dont deux groupements carbonylimine ont été hydrolysés.

Analyse :

Subs. 10,08 mg N_2 - 0,515 cm^3 à 21^0 sous 745 mm soit 5,64 %



Ici, comme dans le cas de l'isomélaïne non bromée, on aboutit donc à un composé dont deux groupements carbonylimine ont été hydrolysés sous l'action de l'acide chlorhydrique à chaud. L'ammoniaque séparée a pu être retrouvée sous forme de chlorure d'ammonium en évaporant le filtrat du mélange réactionnel.

2) L' α -aminoanthraquinone.

On engage 6 g. d' α -aminoanthraquinone, recristallisée dans l'alcool, avec 6 g. de bromure de cyanogène dans 60 cm^3 de nitrobenzène à 180^0 pendant 6 heures en tube scellé.

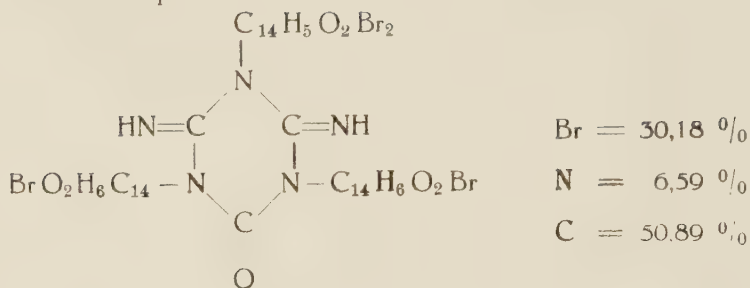
La partie restant insoluble dans le nitrobenzène après la réaction est trop faible pour être analysée.

On soumet la solution nitrobenzénique à l'entraînement à la vapeur d'eau ce qui conduit à 4 g. d'un produit rouge recristallisable dans l'alcool. Le produit cristallisé et séché fond à 136^0 .

Analyse :

- I. Subs. 0,1624 g. AgBr 0,1147 g. soit 30,05 % Br
- II. Subs. 9,85 mg. N_2 0,585 cm^3 à 25^0 sous 740 mm.
soit 6,50 % N
- III. Subs. 0,1256 g. CO_2 0,2240 g. soit 48,76 % C

Calculé pour



Il s'agirait donc de la tri- α -anthraquinonylisomélamine tétrabromée, dont un groupement carbonylimine serait déjà hydrolysé.

MM. Battegay et Riesz signalent dans une communication privée l'obtention d'une isomélamine tétrabromée ayant encore les trois groupements carbonylimine intactes.

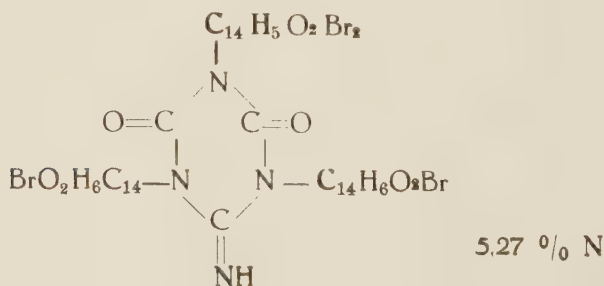
Cette différence est vraisemblablement à attribuer à l'emploi de produits légèrement différents quant à leur degré de pureté. D'autre part, un traitement plus ou moins prolongé à la vapeur d'eau, lors de l'entraînement du nitrobenzène pourrait avoir hydrolysé un groupe carbonylimine.

Toutefois l'un et l'autre de ces produits aboutissent par un traitement à l'acide chlorhydrique en tube scellé à 150° à un même produit final dont deux groupements carbonylimine sont scindés.

Analyse :

Subs. 7,635 mg. - N₂ 0,362 cm³ à 22° sous 749 mm soit 5,30 % N

Calculé pour :



Si l'on prend des soins particuliers pour dessécher le bromure de cyanogène et le nitrobenzène utilisés dans la réaction avec l' α -aminoanthraquinone, cette réaction prend une allure encore différente.

Ainsi par exemple, si l'on utilise du bromure de cyanogène distillé deux fois sur du chlorure de calcium et desséché dans la solution nitrobenzénique sur du sulfate de sodium anhydre, la quantité d'isomélamine tétrabromée formée dans la réaction décrite ci-dessus est diminuée de moitié. Il se forme par contre dans ces conditions, en partant toujours de 6 g. d' α -aminoanthraquinone, 3 g. d'un produit violet qui reste insoluble dans le nitrobenzène après la réaction. Ce produit peut être purifié par l'acide acétique, mais il est lui-même insoluble dans les solvants courants. Il fond au-dessus de 330°.

La soude caustique et l'hydrosulfite le mettent en solution sous forme d'une cuve rouge-brun qui teint le coton après réoxydation en une nuance bleu-acier très solide.

Analyse :

Subs. 0,1025 g — CO₂ 0,1118 g soit 54,83 % C
 Subs. 9,400 mg — N₂ 0,879 cm³ soit 10,51 % N
 Subs. 0,3170 g — AgBr 0,1500 g soit 20,12 % Br

Ces résultats correspondent à un produit de formule globale :



Calculé C 55,28 % ; N 10,43 % ; Br 20,84 %.

Lorsque l'on engage le bromure de cyanogène desséché avec les précautions mentionnées ci-dessus sur l' α -aminoanthraquinone ou la β -anthraquinone dans du nitrobenzène en tube scellé à 180°, on constate qu'une partie de celui-ci se polymérise. En effet, il se dépose à la pointe du tube scellé après un chauffage de 6 heures à 180° une poudre blanche dégageant, lors de l'ouverture du tube au moyen de la flamme, l'odeur d'excréments de souris caractéristique pour le chlorure cyanurique. (Nous spécifions « chlorure cyanurique » parce que le poly-

mère du bromure de cyanogène préparé selon les indications de la littérature ne présente pas cette odeur).

La présence de ce produit nous a incités à chauffer le bromure de cyanogène seul en milieu nitrobenzénique en tube scellé à 180°, afin d'aboutir à sa polymérisation. Les essais sont décrits dans le chapitre suivant.

Il semble à premier abord que le bromure cyanurique, dont nous avons pu décélérer la présence en fin de réaction lors de l'action du bromure de cyanogène sur l'aminoanthraquinone dans le nitrobenzène à 180°, devrait réagir avec l'aminoanthraquinone pour aboutir à l'antraquinonylmélamine.

Or, en chauffant en tube scellé pendant 5 heures à 180° du bromure ou du chlorure cyanurique avec la β -aminoanthraquinone, par exemple dans du nitrobenzène, on constate qu'il n'y a pratiquement pas de réaction. On retrouve en fin d'opération l'aminoanthraquinone et l'halogénure cyanurique inaltérés, alors que, ainsi que nous l'avons indiqué au chapitre 3, page 30, les halogénures cyanuriques engagés sur les aminoanthraquinones, au sein de nitrobenzène, conduisent par un chauffage de quelques heures à 180° - 200°, sous pression ordinaire, nettement aux anthraquinonylméamines.

Essais de Teinture

La tri- β -anthraquinonylisomélamine et son dérivé bromé constituent comme la tri- β -anthraquinonylmélamine (jaune Cibanone), des colorants pour cuve.

Ces trois colorants étant insolubles dans l'eau, on leur communique la solubilité permettant une teinture en les réduisant au moyen d'hydrosulfite de soude et de soude caustique. Ils fournissent dans ces conditions des cuves rouges.

Dans les conditions habituelles de mise en cuve et de teinture, la tri- β -anthraquinonylisomélamine fournit sur coton une nuance jaune pur, son dérivé bromé, une nuance jaune orangé, alors que le jaune Cibanone donne un jaune plus rougeâtre.

Les trois colorants cités conduisent à des teintures possédant de bonnes solidités générales, notamment au lavage, au débouillissage et au chlore. Seule l'action prolongée des acides minéraux ternit légèrement les teintures obtenues avec les deux premiers colorants.

Par contre, la tri- α -anthraquinonyl-isomélamine bromée, tout en donnant par l'action de l'hydrosulfite de soude alcalin une cuve rouge, ne présente, sous cet état, aucune affinité pour les fibres végétales.

Le produit violet, obtenu par l'action du bromure de cyano-gène sur l' α -amino-anthraquinone en milieu rigoureusement anhydre, manifeste une bonne affinité pour le coton. La cuve est colorée en rouge-brun. Une teinture à 3 % effectuée à 60°, pendant 40 minutes fournit après reoxydation sur coton une nuance bleu-acier résistant parfaitement à tous les essais de solidité habituels mentionnés ci-dessus.

CINQUIÈME CHAPITRE

Nouveau mode de préparation du bromure cyanurique.

Lorsqu'on abandonne une solution de 5 g. de bromure de cyanogène dans 200 cm³ d'éther absolu avec quelques gouttes de brome, il devrait se déposer, selon les indications de Ponomarew (10), le polymère fondant au-dessus de 300°. Nous n'avons pu aboutir qu'après un repos de 5 jours à environ 1 g. d'un produit fumant à l'air et dont la majeure partie est volatile au-dessous de 200°.

En introduisant, toujours selon les indications du même auteur, un courant d'acide bromhydrique, obtenu par l'action du brome sur le naphthalène, dans une solution de bromure de cyanogène dans l'éther absolu nous avons constaté qu'effectivement déjà au bout de 30 minutes, il se dépose un produit jaunâtre fumant à l'air et qui est également volatil au-dessous de 200°.

En suivant la méthode préconisée par Eghis (11), qui consiste à chauffer le bromure de cyanogène dans l'éther absolu à 130 - 140° en tube scellé nous n'avons pu isoler qu'un produit amorphe fumant également à l'air et se décomposant au-dessous de 200°.

Nouvelle méthode :

6 g. de bromure de cyanogène préalablement séché en le distillant sur du chlorure de calcium sont dissous dans 60 cm³ de nitrobenzène fraîchement distillé et décoloré au noir animal. (La dissolution produit un refroidissement de 2° de la solution nitrobenzénique).

La solution de bromure de cyanogène dans le nitrobenzène est alors, pour une meilleure dessiccation, encore secouée avec du sulfate de soude anhydre durant plusieurs heures.

Cette solution est chauffée en tube scellé à 180° pendant 5 heures. Après un repos de 24 heures, il s'est déposé au fond du tube scellé un dépôt blanc cristallin (environ 1 g.), qui est séparé par filtration et lavé à l'éther. Les cristaux présentent un point de fusion situé entre 315° et 320°. *)

En chauffant les mêmes proportions de bromure de cyanogène et de nitrobenzène pendant 5 heures à 220-230°, on aboutit à de plus importantes quantités de produit, qui augmentent encore si l'on abandonne le tube scellé pendant plusieurs jours à la température ordinaire. Ainsi, après un repos de 6 jours, on peut isoler 2,5 à 3 g. du produit cristallisé fondant entre 315 et 320°, soit un rendement de 40-50 % par rapport au bromure de cyanogène engagé.

En essayant de concentrer le filtrat nitrobenzénique par distillation, il passe en tête du bromure de cyanogène non polymérisé, qu'on recueille séparément, il passe ensuite du nitrobenzène qui dépose par refroidissement encore environ 0,5 g. de bromure cyanurique cristallisé.

Le bromure cyanurique est soluble dans le nitrobenzène, qui permet de le recrystalliser.

Analyse :

I. Subs. 9,240 mg. - N₂ 1,125 cm³ à 24° sous 740 mm,
soit 13,42 ⁰/₁₀ N

II. Subs. 9,050 mg. - N₂ 1,057 cm³ à 22° sous 739 mm,
soit 13,15 ⁰/₁₀ N

Subs. 0,2043 g. - AgBr 0,3630 g. soit 75,61 ⁰/₁₀ Br

Calculé pour (BrCN)_n 13,2 ⁰/₁₀ N et 75,4 ⁰/₁₀ Br

*) Le point de fusion de 315°-320° est observé sur le produit immédiatement après recrystallisation dans le nitrobenzène et lavage à l'éther anhydre. Par sublimation répétée, les parties sublimées fondent à 264°-265°. Nous devons cette indication à l'aimable communication privée de MM. Perret et Perrot, qui supposent qu'une trace de matière étrangère dans le produit simplement recrystallisé vient retarder le point de fusion.

Triphénylmélatmine

Elle a été préparée par A. W. Hofmann par l'action du chlorure cyanurique sur l'aniline, cet auteur indique son point de fusion (228°) sans préciser le mode opératoire.

1 g. de bromure cyanurique est introduit dans 50 g. d'aniline. La solution est chauffée à reflux pendant 3 heures. Un chauffage moins prolongé conduit à un produit renfermant encore du brome. Après refroidissement la liqueur de réaction est versée dans 200 g. d'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique, afin de dissoudre l'excès d'aniline sous forme de son chlorhydrate. Le produit blanc précipité est séparé par filtration, puis lavé abondamment avec de l'eau acidulée puis avec de l'eau.

Le produit après deux recristallisations dans l'alcool présente bien le point de fusion de 228°.

Analyse :

Subs. 9,50 mg. - N_2 1,930 cm³ à 21° sous 747 mm soit 23,66 % N

Calculé pour (C₆H₅NHCN)₃ 23,72 % N

La tri-parabromphénylmélatmine

1 g. de bromure cyanurique et 2 g. de parabromaniline (1 molg. pour 4 molg.) sont chauffés pendant 2 heures dans 100 g. de benzène à reflux sous bonne agitation. La liqueur de réaction est alors versée dans 200 cm³ d'eau. Après avoir chassé le benzène par un entraînement à la vapeur d'eau, on filtre la solution. Le précipité est lavé à l'eau acidulée puis à l'eau. Après deux recristallisations dans l'alcool on obtient un produit blanc fondant à 288°. La condensation a conduit à 1,8 g. de tri-parabromphénylmélatmine, soit un rendement de 95 % par rapport au bromure cyanurique, mis en œuvre.

Analyse :

Subs. 9,800 mg. - N_2 1,255 cm³ à 24° sous 744 mm soit 14,34 % N

Subs. 0,1433 g - AgBr 0,1390 g soit 41,24 % Br

Calculé pour (BrC₆H₄NHCN)₃ 14,21 % N et 40,6 % Br

Poids moléculaire :

Subs. 0,2512 g. — phénol 9,972 g. Δ = 0°,33 K phénol = 7,5
soit P. M. = 568.

calculé P. M. = 591.

La tri- β -anthraquinonyl-mélatamine

1 g. de bromure cyanurique et 2,5 g. de β -aminoanthraquinone (1 molg. pour 3 molg.) sont chauffés dans le nitrobenzène à reflux pendant 2 heures. On isole 2 g. d'un produit insoluble qui lavé à l'alcool et à l'éther présente les mêmes propriétés que la trianthraquinonylmélatamine (jaune Clibanone) obtenu à partir du chlorure cyanurique, chapitre III, page 56.

Analyse :

Subs. 9,23 mg. - N_2 0,911 cm^3 à 23^0 sous 749 mm soit 11,23 $\%$ N

Calculé pour $(C_{14}H_7O_2NHCN)_3$ 11,29 $\%$ N

Conclusions

1) Le bromure de cyanogène engagé sur les aminoanthraquinones n'entre en réaction, comme l'indiquent MM. Battegay et Riesz (1), qu'en opérant à des températures d'au moins 170°, par exemple, en milieu de nitrobenzène en tube scellé.

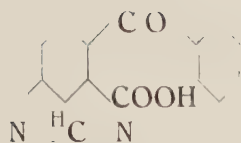
2) La réaction, dans ces conditions, ne s'arrête pas à la phase d'anthraquinonylcyanamide. En accord, avec les auteurs précités, la réaction se poursuit et fournit des résultats différents selon qu'on opère sur la β ou l' α -aminoanthraquinone. Dans le premier cas, il se forme simultanément des dianthraquinonyl-guanidines et des anthraquinonylisomélamines bromées, dans le second cas, il apparaît essentiellement des isomélamines bromées.

3) La réaction du bromure de cyanogène sur les aminoanthraquinones prend une allure encore différente lorsque des précautions particulières sont prises à l'égard de la dessiccation parfaite des produits mis en œuvre, notamment du bromure de cyanogène et du nitrobenzène. Dans ces conditions, une partie appréciable du bromure de cyanogène se polymérise et fournit du bromure cyanurique cristallisé. Il se forme à côté, dans le cas de la β -aminoanthraquinone, presque exclusivement l'isomélatamine bromée déjà signalée, alors que l' α -aminoanthraquinone mène de façon prédominante à un colorant pour cuve bleu. (de composition . . .



4) Le chauffage du bromure de cyanogène dans du nitrobenzène en tube scellé à 220°, pendant 5 heures, constitue un nouveau mode de préparation du bromure cyanurique.

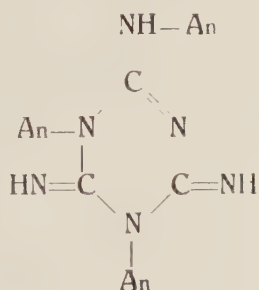
5) La structure de la tri- β -anthraquinonylisomélatamine bromée est vérifiée à l'aide de la synthèse de la même isomélatamine non bromée qui est préparée en passant par l'intermédiaire de l'acide benzoyl-2 cyanamido-5 benzoïque.



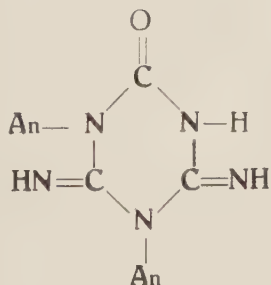
Cet acide dissous dans l'oléum et chauffé à la température du bain-marie bouillant permet de saisir le produit de simple cyclisation, c'est-à-dire la β -anthraquinonylcyanamide laquelle se trouve, il est vrai, en majeure partie immédiatement polymérisée.

6) Le produit de polymérisation de la β -anthraquinonylcyanamide présente le même comportement chimique que le dérivé bromé obtenu directement avec le bromure de cyanogène sur la β -aminoanthraquinone, en particulier en ce qui concerne la réaction avec les acides minéraux. Ceux-ci hydrolysent dans les deux composés de façon identique les groupements carbonylimines et fournissent des proportions adéquates d'ammoniaque.

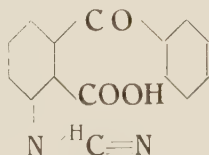
7) Le phénomène de polymérisation de l'anthraquinonylcyanamide est par ailleurs accompagné, comme en général la polymérisation de toute arylcyanamide, de la formation d'un produit cyclique isomère de l'isomélaïne :



dont le produit d'hydrolyse a d'ailleurs été isolé :



8) La tentative de contrôler la nature de l'isomélamine bromée, qui résulte de l'action du bromure de cyanogène sur l' α -aminoanthraquinone, par l'intermédiaire de l'acide benzoyl-2 cyanamido-6 benzoïque



s'est heurté à la difficulté que l'oléum tout en cyclisant cet acide scinde en même temps le groupe cyanamido et mène à l' α -aminoanthraquinone.

9) La structure de l'isomélamine bromée qui prend naissance dans l'action du bromure de cyanogène sur l' α -aminoanthraquinone est par contre vérifiée, outre par l'analyse et le comportement chimique général, en particulier par l'action des acides minéraux qui hydrolysent les groupements carbonylimines avec mise en liberté d'ammoniaque.

10) La tri- β -anthraquinonylisomélamine telle quelle, ainsi que son dérivé bromé, possèdent, contrairement à la tri- α -anthraquinonyl-isomélamine bromée, des propriétés tinctoriales de colorants pour cuve.

11) La préparation des acides benzoyl-cyanamidobenzoïques jusqu'à présent inconnus, implique celle des acides benzoylamino respectivement benzoylnitrobenzoïques correspondants.

Or les indications de Lawrence (5) concernant l'acide carbéthoxy-2 nitro-3 benzoïque, qui sous la forme du chlorure d'acide est engagé dans la réaction de Friedel et Crafts dans le but d'aboutir à l'acide benzoyl-2 nitro-6 benzoïque, sont erronées.

Cet acide carbéthoxy-2 nitro-3 benzoïque, qui a été transformé par l'intermédiaire de son chlorure en amide, fond à 157° et non pas à 110° comme l'indique cet auteur.

Bibliographie

- 1) Battegay (M) et Riesz (E). — C. R. 1935, t. 200 p. 2.019.
- 2) Hofmann (A. W.). — Ber. dtsh. chem. Ges. 1885, t. 18, p. 3.233.
- 3) Rainer — Monh. f. Chem. 1905, t. 26, p. 972
- 4) Brevet allemand N° 148110 — Friedl. t. 7, p. 193.
- 5) Lawrence (W. A.) — Jour. Am. Chem. Soc. 1920, t. 42, p. 1.872.
- 6) Faust et Miller. — An. der Chem. t. 160, p. 60 ; t. 208, p. 244.
- 7) Bogert et Boroshek. — Jour. Am. Chem. Soc. 1900, t. 28, p. 745.
- 8) Mosuke Hayashi, Singo Turuoka, Jkuo Morikawa et Hirochika Namikawa, — C. 1936 II, p. 1.719.
- 9) Pierron (P.), Bull. Soc. Chim. 1905, t. 33, p. 72.
- 10) Ponomarew (J.) — Ber. dtsh. chem. Ges. 1885, t. 18, p. 3.261.
- 11) Eghis (A) — Ber. dtsh. chem. Ges. 1869, t. 2, p. 159.
- 12) Mulder (E.) — Rec. trav. chim. P. B. 1886, t. v, p. 84.
- 13) Scholl et Noerr. — Ber. dtsh. chem. Ges. 1896, t. 29, p. 1822
- 14) Oberhauser (F.). — Ber. dtsh. chem. Ges. 1927, t. 60, p. 1.434.
- 15) Hofmann (A. W.) Ber. dtsh. chem. Ges. 1885, t. 18, p. 3.219.
- 16) Heller — Zeit. f. ang. Chem. 1906, t. 19, p. 669.
- 17) Lange et Rainer — Monh. f. Chem. 1905, t. 26, p. 972 ; 1908, t. 29 p. 177 et 437.
- 18) Littmann (E. R.) C. 1925 II, p. 1.673.
- 19) Lévy (L. F.) et Stephen (H.) C. 1931 I, p. 1.748.
- 20) Parafulla Chandra Mitter et Asoke Kumar Sarkar — C. 1931 I. p. 3.566.
- 21) Brevet allemand N° 390201, Friedl. t. 14, p. 878.
- 22) Brevet français, N° 670812.
- 23) Dœbner — Annalen 210, p. 267.

Table des Matières

Introduction	9—12
------------------------	------

Partie théorique

Les acides benzoylbenzoïques nitrés et aminés	13—19
Les acides benzoylcyanamidobenzoïques	20—24
Cyclisation et polymérisation des acides benzoylcyanamidobenzoïques en dérivés d'isomélamine	25—31
Action du bromure de cyanogène sur les monoaminoanthraquinones	32—34
Préparation du bromure cyanurique	35—37

Partie expérimentale

Les acides nitrobenzylbenzoïques	38
Les acides benzoyl-nitro-benzoïques	39—47
Préparation des acides benzoylcyanamidobenzoïques	48—51
Transformation des acides benzoylcyanamidobenzoïques en dérivés d'isomélamines	52—56
Préparation de la trianthraquinonylmélamine	56—57
Action du bromure de cyanogène sur la β aminoanthraquinone	58—59
Action du bromure de cyanogène sur l' α aminoanthraquinone	59—62
Essais de teinture	63
Nouveau mode de préparation du bromure cyanurique	64—67
Conclusions	68—70
Bibliographie	71

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Echanges entre l'hydrogène et le deutérium en Chimie organique.

Vu et approuvé :

PARIS, le 18 Décembre 1937

Le Doyen de la Faculté de Sciences,

CH. MAURAIN

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris

G. ROUSSY

